

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **Koji NOZAKI, et al.**

Group Art Unit: **Not Yet Assigned**

Serial No.: **Not Yet Assigned**

Examiner: **Not Yet Assigned**

Filed: **July 22, 2003**

For: **RESIST PATTERN THICKENING MATERIAL, RESIST PATTERN AND  
PROCESS FOR FORMING THE SAME, AND SEMICONDUCTOR DEVICE AND  
PROCESS FOR MANUFACTURING THE SAME**

**CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Date: July 22, 2003

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

**Japanese Appln. No. 2002-217213, filed July 25, 2002**

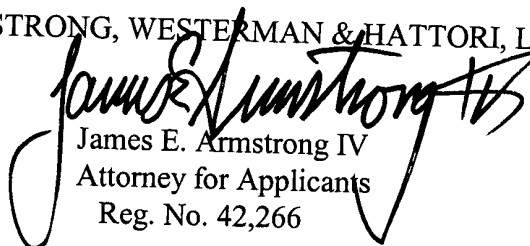
In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,

ARMSTRONG, WESTERMAN & HATTORI, LLP

  
James E. Armstrong IV  
Attorney for Applicants  
Reg. No. 42,266

JAM/jaz  
Atty. Docket No. **030891**  
Suite 1000  
1725 K Street, N.W.  
Washington, D.C. 20006  
(202) 659-2930



**23850**  
PATENT TRADEMARK OFFICE

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月25日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-217213

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-217213 ]

出 願 人

Applicant(s):

富士通株式会社

2003年 1月17日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎

出証番号 出証特2002-3107165

【書類名】 特許願

【整理番号】 0240847

【提出日】 平成14年 7月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/027  
H01L 21/306  
G03F 7/26

【発明の名称】 レジストパターン厚肉化材料、レジストパターン及びその製造方法、並びに、半導体装置及びその製造方法

【請求項の数】 10

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

    【氏名】 野崎 耕司

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

    【氏名】 小澤 美和

【特許出願人】

    【識別番号】 000005223

    【氏名又は名称】 富士通株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100107515

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 廣田 浩一

    【電話番号】 03-5304-1471

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 124292

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0115800

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 レジストパターン厚肉化材料、レジストパターン及びその製造方法、並びに、半導体装置及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 樹脂と、架橋剤と、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、並びに、アルコキシレート系界面活性剤、脂肪酸エステル系界面活性剤、アミド系界面活性剤、アルコール系界面活性剤及びエチレンジアミン系界面活性剤からなる非イオン性界面活性剤から選択される少なくとも 1 種とを含有することを特徴とするレジストパターン厚肉化材料。

【請求項 2】 カチオン性界面活性剤が、アルキルカチオン系界面活性剤、アミド型 4 級カチオン系界面活性剤、及びエステル型 4 級カチオン系界面活性剤から選択される少なくとも 1 種である請求項 1 に記載のレジストパターン厚肉化材料。

【請求項 3】 両性界面活性剤が、アミノオキサイド系界面活性剤、及びペタイン系界面活性剤から選択される少なくとも 1 種である請求項 1 又は 2 に記載のレジストパターン厚肉化材料。

【請求項 4】 アルコキシレート系界面活性剤が、ノニルフェノールエトキシレート系界面活性剤、オクチルフェノールエトキシレート系界面活性剤、ラウリルアルコールエトキシレート系界面活性剤、オレイルアルコールエトキシレート系界面活性剤、及び第 2 級アルコールエトキシレート系界面活性剤から選択される少なくとも 1 種である請求項 1 から 3 のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料。

【請求項 5】 水溶性乃至アルカリ可溶性である請求項 1 から 4 のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料。

【請求項 6】 樹脂が、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール及びポリビニルアセテートから選択される少なくとも 1 種である請求項 1 から 5 のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料。

【請求項 7】 架橋剤が、メラミン誘導体、ユリア誘導体及びウリル誘導体から選択される少なくとも 1 種である請求項 1 から 6 のいずれかに記載のレジス

トパターン厚肉化材料。

【請求項 8】 水溶性芳香族化合物を含有する請求項 1 から 7 のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料。

【請求項 9】 レジストパターンを形成後、該レジストパターンの表面を覆うように請求項 1 から 8 のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料を塗布することを特徴とするレジストパターンの製造方法。

【請求項 1 0】 下地層上にレジストパターンを形成後、該レジストパターンの表面を覆うように請求項 1 から 8 のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料を塗布することにより該レジストパターンを厚肉化し厚肉化レジストパターンを形成する厚肉化レジストパターン形成工程と、該厚肉化レジストパターンを用いてエッチングにより前記下地層をパターンニングするパターンニング工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、レジストパターン上に塗付されて該レジストパターンを厚肉化し、既存の露光装置の光源における露光限界を超えて微細なレジスト抜けパターンを形成可能なレジストパターン厚肉化材料、並びに、それを用いたレジストパターン及びその製造方法、半導体装置及びその製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来より、半導体装置等の製造においては、レジスト材料を用いてホールパターンやライン・アンド・スペース・パターンを形成することが行われている。近年、該ホールパターンにおけるホール以外の部分や該ライン・アンド・スペース・パターンにおけるライン部分を構成するレジストパターンを厚肉化し、前記ホールパターンにおけるホール部分や前記ライン・アンド・スペース・パターンにおけるスペース部分に該当するレジスト抜けパターン（前記レジストパターンにより形成されたレジスト抜けパターン）を微細化する技術の研究開発が盛んである。該抜けパターンの微細化が進むのに伴い、パターン形成時に必要とされる露光

光も可視光、レーザー光等の光からX線、電子線へと変遷しつつある。しかし、その一方で、高量産性を維持する観点からは、微細パターンの形成に前記露光光として光を利用し続けたいという要求も依然として強い。そこで、短波長の光である深紫外線を露光光として使用し、微細パターンを効率良く形成可能な方法の開発が望まれている。

## 【 0 0 0 3 】

ところで、特開平 1 0 - 7 3 9 2 7 号公報には、フォトレジスト（以下「レジスト」と略称する）の前記露光光として前記深紫外線である K r F（フッ化クリプトン）エキシマレーザー光（波長 2 4 8 n m）を使用することにより、微細な抜けパターンを形成可能な R E L A C S と呼ばれるレジスト抜けパターンの微細化技術が記載されている。この技術は、前記露光光として K r F（フッ化クリプトン）エキシマレーザー（波長 2 4 8 n m）を使用し前記レジスト（ポジ型又はネガ型）を露光することによりレジストパターンを形成した後、水溶性樹脂組成物を用いて該レジストパターンを覆うように塗膜を設け、該塗膜と該レジストパターンとをその界面において該レジストパターンの材料中の残留酸を利用して相互作用させ、該レジストパターンを厚肉化（以下「膨潤」と称することがある）させることにより該レジストパターン間の距離を短くし、微細なレジスト抜けパターンを形成する技術である。この技術によると、例えばホールパターンであれば、露光限界を超えてより微細なホールパターンを形成することができる。

## 【 0 0 0 4 】

近時、前記 K r F（フッ化クリプトン）エキシマレーザー光（波長 2 4 8 n m）に代わる次世代の露光光として A r F（フッ化アルゴン）エキシマレーザー光（波長 1 9 3 n m）の実用化が進んでいるが、前記技術においては、前記露光光として該 A r F エキシマレーザー光を使用することができない。その理由は、前記技術において前記レジストとして使用する前記 K r F エキシマレーザー光用レジスト（以下「K r F レジスト」という）は、ノボラック樹脂、ナフトキノンジアジド等の芳香族系樹脂組成物であり、該芳香族系樹脂組成物に含まれる芳香環が前記 A r F エキシマレーザー光を強く吸光してしまうため、前記技術において前記露光光を単に前記 K r F エキシマレーザー光を前記 A r F エキシマレーザー

光に代えたとしても、該 A r F エキシマレーザー光が前記 K r F レジストの膜を透過できないからである。このため、前記技術において、前記露光光として前記 A r F エキシマレーザー光乃至それよりも短波長光を使用する場合、前記 K r F レジストは使用できず、光芳香環を含まない A r F エキシマレーザー用レジスト（以下「A r F レジスト」という）を使用せざるを得ない。

## 【 0 0 0 5 】

しかし、前記技術においては、前記レジストとして前記 A r F レジストを使用したのでは、レジストパターンの厚肉化を効率的に行うことができないという問題がある。

## 【 0 0 0 6 】

前記露光光として K r F エキシマレーザー光のみならず A r F エキシマレーザー光を用いてレジストパターンを形成した後に該レジストパターン上に塗膜を形成して該レジストパターンを厚肉化することができる材料・方法等の技術は未だ開発されていないのが現状であり、かかる技術の開発が望まれている。

## 【 0 0 0 7 】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる要望に応え、従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、レジストパターンに塗付すると該レジストパターンを効率良く厚肉化することができ、既存の露光装置の光源における露光限界を超えて微細なレジスト抜けパターンを製造するのに好適なレジストパターン厚肉化材料を提供することを目的とする。

また、本発明は、レジストパターンのパターニング時に既存の露光装置における A r F エキシマレーザー光等の光源をそのまま使用可能であり量産性に優れ、レジスト抜けパターンを前記光源の露光限界を超えて微細に製造可能なレジストパターンの製造方法、及び該レジストパターンの製造方法により製造されるレジストパターンを提供することを目的とする。

また、本発明は、微細に形成したレジスト抜けパターンを用いることにより、酸化膜等の下地層に微細パターンを形成することができ、微細な配線等を有する高性能な半導体装置を効率的に量産可能な半導体装置の製造方法、及び該半導体



装置の製造方法により製造される高性能な半導体装置を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するために発明者らが鋭意検討した結果、以下の知見を得た。即ち、従来におけるレジストパターンの厚肉化技術において、K r Fレジストの代わりに前記A r Fレジストを使用したのでは、レジストパターンの厚肉化を効率的に行うことができない。A r Fレジストを用いて形成したレジストパターンと、K r Fレジストを用いて形成したレジストパターンとでは、その表面に塗布液を塗布してレジストパターンを厚肉化するための塗膜を形成した場合において、前記レジストパターンと前記塗膜との間の親和性が顕著に異なる。前記A r Fレジストを用いて形成したレジストパターンの方が、前記K r Fレジストを用いて形成したレジストパターンに比べて顕著に親和性が劣る。前記塗膜の組成を、前記A r Fレジストを用いて形成したレジストパターンとの親和性が良好となるように改善することにより、該レジストパターンを効率的に厚肉化することができるという知見である。

【0009】

本発明のレジストパターン厚肉化材料は、樹脂と、架橋剤と、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、並びに、アルコキシレート系界面活性剤、脂肪酸エステル系界面活性剤、アミド系界面活性剤、アルコール系界面活性剤及びエチレンジアミン系界面活性剤からなる非イオン性界面活性剤から選択される少なくとも1種とを含有してなる。該レジストパターン厚肉化材料がレジストパターン上に塗付されると、塗布された該レジストパターン厚肉化材料のうち、該レジストパターンとの界面付近にあるものが該レジストパターンに染み込んで該レジストパターンの材料と架橋する。このとき、前記レジストパターン厚肉化材料と前記レジストパターンとの親和性が良好であるため、該レジストパターンを内層としてその表面上に、該レジストパターン厚肉化材料と該レジストパターンとが一体化してなる表層が効率よく形成される（前記レジストパターンが前記レジストパターン厚肉化材料により効率よく厚肉化される）。こうして形成されたレジストパ

ターン（以下「厚肉化レジストパターン」と称することがある）は、前記レジストパターン厚肉化材料により厚肉化されている。このため、該厚肉化レジストパターンにより形成されるレジスト抜けパターンは、露光限界を超えてより微細な構造を有する。

【 0 0 1 0 】

本発明のレジストパターンは、レジストパターンを形成後、該レジストパターンの表面を覆うように前記レジストパターン厚肉化材料を塗布してなるので、微細パターンの形成に好適である。また、本発明のレジストパターンでは、レジストパターンの形成の際に A r F エキシマレーザーを露光光として使用可能である。

【 0 0 1 1 】

本発明のレジストパターンの製造方法においては、レジストパターンを形成後、該レジストパターンの表面を覆うように前記レジストパターン厚肉化材料を塗布する。本発明のレジストパターンの製造方法においては、レジストパターンが形成された後、該レジストパターン上に前記レジストパターン厚肉化材料が塗付されると、塗布された該レジストパターン厚肉化材料のうち、該レジストパターンとの界面付近にあるものが該レジストパターンに染み込んで該レジストパターンの材料と架橋する。このため、該レジストパターンを内層としてその表面上に、該レジストパターン厚肉化材料と該レジストパターンとが一体化してなる表層が形成される。こうして形成された厚肉化レジストパターンは、前記レジストパターン厚肉化材料により厚肉化されている。このため、該厚肉化レジストパターンにより形成されるレジスト抜けパターンは露光限界を超えてより微細な構造を有する。

【 0 0 1 2 】

本発明の半導体装置は、前記レジストパターン厚肉化材料を用いて形成された微細パターン（配線パターン等）を少なくとも有してなるので、高品質、高性能である。

本発明の半導体装置の製造方法は、下地層上にレジストパターンを形成後、該レジストパターンの表面を覆うように前記レジストパターン厚肉化材料を塗布す

ることにより該レジストパターンを厚肉化し厚肉化レジストパターンを形成する厚肉化レジストパターン形成工程と、該厚肉化レジストパターンをマスク等として用いてエッチングを行うことにより前記下地層をパターンニングするパターンニング工程とを含む。本発明の半導体装置の製造方法においては、下地層上にレジストパターンが形成された後、該レジストパターン上に前記レジストパターン厚肉化材料が塗付される。すると、塗布された該レジストパターン厚肉化材料のうち、該レジストパターンとの界面付近にあるものが該レジストパターンに染み込んで該レジストパターンの材料と架橋する。このため、該レジストパターンを内層としてその表面上に、該レジストパターン厚肉化材料と該レジストパターンとが一体化してなる表層が形成される。こうして形成された厚肉化レジストパターンは、前記レジストパターン厚肉化材料により厚肉化されている。このため、該厚肉化レジストパターンにより形成されるレジスト抜けパターンは露光限界を超えてより微細な構造を有する。そして、該レジストパターンをマスク等として用いてエッチングを行うことにより前記下地層がパターンニングされるので、極めて微細なパターンを有する半導体装置が効率良く製造される。

## 【 0 0 1 3 】

## 【発明の実施の形態】

## (レジストパターン厚肉化材料)

本発明のレジストパターン厚肉化材料は、第一の態様では、樹脂と、架橋剤と、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、並びに、アルコキシレート系界面活性剤、脂肪酸エステル系界面活性剤、アミド系界面活性剤、アルコール系界面活性剤及びエチレンジアミン系界面活性剤からなる非イオン性界面活性剤から選択されるの少なくとも1種とを含有してなり、更に必要に応じて適宜選択した、水溶性芳香族化合物、芳香族化合物を一部に有してなる樹脂、有機溶剤、その他の成分などを含有することができる。

## 【 0 0 1 4 】

本発明のレジストパターン厚肉化材料は、水溶性乃至アルカリ可溶性である。

本発明のレジストパターン厚肉化材料の態様としては、水溶液状あるが、コロイド液状、エマルジョン液状等の態様であってもよいが、水溶液状であるのが好

ましい。

# 【 0 0 1 5 】

## －樹脂－

前記樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、水溶性乃至アルカリ可溶性であるのが好ましく、架橋反応を生ずることが可能あるいは架橋反応を生じないが水溶性架橋剤と混合可能であるのがより好ましく、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアセテート、ポリアクリル酸、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド、スチレン－マレイン酸共重合体、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、オキサソリン基含有水溶性樹脂、水溶性メラミン樹脂、水溶性尿素樹脂、アルキッド樹脂、スルホンアミド樹脂、などが挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアセテートなどが好ましい。本発明においては、前記樹脂が、前記ポリビニルアセタールを含有しているのが好ましく、架橋により容易に溶解性が変化可能である点で該ポリビニルアセタールを5～40質量%含有しているのがより好ましい。

# 【 0 0 1 6 】

前記樹脂の前記レジストパターン厚肉化材料における含有量としては、前記架橋剤、前記水溶性芳香族化合物等の種類、含有量等により異なり一概に規定することができないが、目的に応じて適宜決定することができる。

# 【 0 0 1 7 】

## －架橋剤－

前記架橋剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、熱又は酸によって架橋を生じる水溶性のものが好ましく、例えば、アミノ系架橋剤が好適に挙げられる。

前記アミノ系架橋剤としては、例えば、メラミン誘導体、ユリア誘導体、ウリル誘導体などが好適に挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記ユリア誘導体としては、例えば、尿素、アルコキシメチレン尿素、N－ア

ルコキシメチレン尿素、エチレン尿素、エチレン尿素カルボン酸、これらの誘導体などが挙げられる。

前記メラミン誘導体としては、例えば、アルコキシメチルメラミン、これらの誘導体などが挙げられる。

前記ウリル誘導体としては、例えば、ベンゾグアナミン、グリコールウリル、これらの誘導体などが挙げられる。

【 0 0 1 8 】

前記架橋剤の前記レジストパターン厚肉化材料における含有量としては、前記樹脂等の種類・含有量等により異なり一概に規定することができないが、目的に応じて適宜決定することができる。

【 0 0 1 9 】

ーカチオン性界面活性剤ー

前記カチオン性界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アルキルカチオン系界面活性剤、アミド型4級カチオン系界面活性剤、エステル型4級カチオン系界面活性剤などが挙げられる。

【 0 0 2 0 】

ー両性界面活性剤ー

前記両性界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アミノオキサイド系界面活性剤、ベタイン系界面活性剤などが挙げられる。

【 0 0 2 1 】

ー非イオン性界面活性剤ー

前記非イオン性界面活性剤としては、アルコキシレート系界面活性剤、脂肪酸エステル系界面活性剤、アミド系界面活性剤、アルコール系界面活性剤、及びエチレンジアミン系界面活性剤から選択されるものが好適に挙げられる。なお、これらの具体例としては、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン縮合物化合物、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル化合物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル化合物、ポリオキシエチレン誘導体化合物、ソルビタン脂肪酸エステル化合物、グリセリン脂肪酸エステル化合物、第1級アルコールエトキシレート

化合物、フェノールエトキシレート化合物、ノニルフェノールエトキシレート系、オクチルフェノールエトキシレート系、ラウリルアルコールエトキシレート系、オレイルアルコールエトキシレート系、脂肪酸エステル系、アミド系、天然アルコール系、エチレンジアミン系、第2級アルコールエトキシレート系などが挙げられる。

## 【 0 0 2 2 】

以上の界面活性剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよく、その前記レジストパターン厚肉化材料における含有量としては、前記樹脂、前記架橋剤等の種類・含有量等に応じて適宜決定することができる。

## 【 0 0 2 3 】

## ・ ー水溶性芳香族化合物ー

前記レジストパターン厚肉化材料が水溶性芳香族化合物を含有していると、得られるレジストパターンのエッチング耐性を顕著に向上させることができる点で好ましい。

前記水溶性芳香族化合物としては、芳香族化合物であって水溶性を示すものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、25℃の水100gに対し1g以上溶解する水溶性を示すものが好ましく、25℃の水100gに対し3g以上溶解する水溶性を示すものがより好ましく、25℃の水100gに対し5g以上溶解する水溶性を示すものが特に好ましい。

## 【 0 0 2 4 】

前記水溶性芳香族化合物としては、例えば、ポリフェノール化合物、芳香族カルボン酸化合物、ナフタレン多価アルコール化合物、ベンゾフェノン化合物、フラボノイド化合物、ポルフィン、水溶性フェノキシ樹脂、芳香族含有水溶性色素、これらの誘導体、これらの配糖体、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

## 【 0 0 2 5 】

前記ポリフェノール化合物及びその誘導体としては、例えば、カテキン、アントシアニン（ペラルゴジン型（4' -ヒドロキシ）、シアニン型（3' , 4' -ジヒドロキシ）、デルフィニン型（3' , 4' , 5' -トリヒドロキシ）

）、フラバン-3, 4-ジオール、プロアントシアニジン、レゾルシン、レゾルシン[4]アレーン、ピロガロール、没食子酸、これらの誘導体又は配糖体などが挙げられる。

【0026】

前記芳香族カルボン酸化合物及びその誘導体としては、例えば、サリチル酸、フタル酸、ジヒドロキシ安息香酸、タンニン、これらの誘導体又は配糖体、などが挙げられる。

【0027】

前記ナフタレン多価アルコール化合物及びその誘導体としては、例えば、ナフタレンジオール、ナフタレントリオール、これらの誘導体又は配糖体などが挙げられる。

【0028】

前記ベンゾフェノン化合物及びその誘導体としては、例えば、アリザリンイエローA、これらの誘導体又は配糖体などが挙げられる。

【0029】

前記フラボノイド化合物及びその誘導体としては、例えば、フラボン、イソフラボン、フラバノール、フラボノン、フラボノール、フラバン-3-オール、オーロン、カルコン、ジヒドロカルコン、ケルセチン、これらの誘導体又は配糖体などが挙げられる。

【0030】

前記水溶性芳香族化合物の中でも、水溶性に優れる点で、極性基を2以上有するものが好ましく、3個以上有するものがより好ましく、4個以上有するものが特に好ましい。

前記極性基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、スルホニル基などが挙げられる。

【0031】

前記水溶性芳香族化合物の前記レジストパターン厚肉化材料における含有量としては、前記樹脂、前記架橋剤等の種類・含有量等に応じて適宜決定することが

できる。

#### 【 0 0 3 2 】

ー芳香族化合物を一部に有してなる樹脂ー

前記レジストパターン厚肉化材料が芳香族化合物を一部に有してなる樹脂を含有していると、得られるレジストパターンのエッチング耐性を顕著に向上させることができる点で好ましい。

前記芳香族化合物を一部に有してなる樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、架橋反応を生ずることができるのが好ましく、例えば、ポリビニルアリールアセタール樹脂、ポリビニルアリールエーテル樹脂、ポリビニルアリールエステル樹脂、これらの誘導体などが好適に挙げられ、これらの中から選択される少なくとも1種であるのが好ましく、適度な水溶性乃至アルカリ可溶性を示す点でアセチル基を有するものがより好ましい。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

#### 【 0 0 3 3 】

前記ポリビニルアリールアセタール樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、 $\beta$ -レゾルシンアセタール、などが挙げられる。

前記ポリビニルアリールエーテル樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、4-ヒドロキシベンジルエーテル、などが挙げられる。

前記ポリビニルアリールエステル樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、安息香酸エステル、などが挙げられる。

#### 【 0 0 3 4 】

前記ポリビニルアリールアセタール樹脂の製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、公知のポリビニルアセタール反応を利用した製造方法などが好適に挙げられる。該製造方法は、例えば、酸触媒下、ポリビニルアルコールと、該ポリビニルアルコールと化学量論的に必要とされる量のアルデヒドとをアセタール化反応させる方法であり、具体的には、USP 5, 169, 897、同5, 262, 270、特開平5-78414号



公報等に掲載された方法が好適に挙げられる。

【0035】

前記ポリビニルアリアルエーテル樹脂の製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、対応するビニルアリアルエーテルモノマーとビニルアセテートとの共重合反応、塩基性触媒の存在下、ポリビニルアルコールとハロゲン化アルキル基を有する芳香族化合物とのエーテル化反応（Williamsonのエーテル合成反応）などが挙げられ、具体的には、特開2001-40086号公報、特開2001-181383号、特開平6-116194号公報等に掲載された方法などが好適に挙げられる。

【0036】

前記ポリビニルアリアルエステル樹脂の製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、対応するビニルアリアルエステルモノマーとビニルアセテートとの共重合反応、塩基性触媒の存在下、ポリビニルアルコールと芳香族カルボン酸ハライド化合物とのエステル化反応などが挙げられる。

【0037】

前記芳香族化合物を一部に有してなる樹脂における芳香族化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、単環性芳香族のベンゼン誘導体、ピリジン誘導体等、芳香族環が複数個連結した化合物（ナフタレン、アントラセン等の多環性芳香族）、などが好適に挙げられる。

【0038】

前記芳香族化合物を一部に有してなる樹脂における芳香族化合物は、例えば、水酸基、シアノ基、アルコキシ基、カルボキシ基、アミノ基、アミド基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシアルキル基、スルホニル基、酸無水物基、ラクトン基、シアネート基、イソシアネート基、ケトン基等の官能基や糖誘導体を少なくとも1つ有するのが適当な水溶性の観点からは好適であり、水酸基、アミノ基、スルホニル基、カルボキシ基、及びこれらの誘導体による基から選択される官能基を少なくとも1つ有するのがより好ましい。

【0039】

前記芳香族化合物を一部に有してなる樹脂における芳香族化合物のモル含有率としては、エッチング耐性に影響がない限り特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができるが、高いエッチング耐性を必要とする場合には5 mol %以上であるのが好ましく、10 mol %以上であるのがより好ましい。

なお、前記芳香族化合物を一部に有してなる樹脂における芳香族化合物のモル含有率は、例えば、NMR等を用いて測定することができる。

#### 【0040】

前記芳香族化合物を一部に有してなる樹脂の前記レジストパターン厚肉化材料における含有量としては、前記樹脂、前記架橋剤等の種類・含有量等に応じて適宜決定することができる。

#### 【0041】

##### ー有機溶剤ー

前記有機溶剤は、前記レジストパターン厚肉化材料に含有させることにより、該レジストパターン厚肉化材料における、前記樹脂、前記架橋剤、前記水溶性芳香族化合物、前記芳香族化合物を一部に有してなる樹脂等の溶解性を向上させることができる。

#### 【0042】

前記有機溶剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、アルコール系有機溶剤、鎖状エステル系有機溶剤、環状エステル系有機溶剤、ケトン系有機溶剤、鎖状エーテル系有機溶剤、環状エーテル系有機溶剤、などが挙げられる。

#### 【0043】

前記アルコール系有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコールなどが挙げられる。

前記鎖状エステル系有機溶剤としては、例えば、乳酸エチル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート（PGMEA）などが挙げられる。

前記環状エステル系有機溶剤としては、例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン系有機溶剤などが挙げられる。

前記ケトン系有機溶剤としては、例えば、アセトン、シクロヘキサノン、ヘプタノン等のケトン系有機溶剤、などが挙げられる。

前記鎖状エーテル系有機溶剤としては、例えば、エチレングリコールジメチルエーテル、などが挙げられる。

前記環状エーテルとしては、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、などが挙げられる。

【 0 0 4 4 】

これらの有機溶剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、厚肉化を精細に行うことができる点で、80～200℃程度の沸点を有するものが好ましい。

【 0 0 4 5 】

前記有機溶剤の前記レジストパターン厚肉化材料における含有量としては、前記樹脂、前記架橋剤、前記水溶性芳香族化合物、前記芳香族化合物を一部に有してなる樹脂、前記界面活性剤等の種類・含有量等に応じて適宜決定することができる。

【 0 0 4 6 】

－その他の成分－

前記その他の成分としては、本発明の効果を害しない限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、公知の各種添加剤、例えば、熱酸発生剤、アミン系、アミド系、アンモニウム塩素等に代表されるクエンチャーなどが挙げられる。

前記その他の成分の前記レジストパターン厚肉化材料における含有量としては、前記樹脂、前記界面活性剤、前記架橋剤、前記水溶性芳香族化合物、前記芳香族化合物を一部に有してなる樹脂、前記有機溶剤等の種類・含有量等に応じて適宜決定することができる。

【 0 0 4 7 】

－使用等－

本発明のレジストパターン厚肉化材料は、前記レジストパターン上に塗布して使用することができる。

なお、前記塗布の際、前記界面活性剤については、前記レジストパターン厚肉化材料に含有させずに、あるいは含有させた上で更に、該レジストパターン厚肉化材料を塗布する前に別途に塗布してもよい。

【0048】

前記レジストパターン厚肉化材料を前記レジストパターン上に塗布し架橋させると、該レジストパターンが厚肉化され、該レジストパターン上にエッチング耐性に優れる表層が形成され、厚肉化レジストパターンが形成される。その結果、該厚肉化レジストパターンにより形成されたレジスト抜けパターンの径乃至幅が、前記レジストパターンにより形成されていたレジスト抜けパターンよりも小さくなる。前記レジストパターンのパターニング時に用いた露光装置の光源の露光限界を超えて、より微細なレジスト抜けパターンが形成される。例えば、前記レジストパターンのパターニング時に Ar F エキシマレーザー光を用いた場合、得られたレジストパターンに対し、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて厚肉化を行って厚肉化レジストパターンを形成すると、該厚肉化レジストパターンにより形成されたレジスト抜けパターンは、電子線を用いてパターニングした時と同様の微細なレジスト抜けパターンが得られる。

なお、このとき、前記レジストパターンの厚肉化量としては、前記レジストパターン厚肉化材料の粘度、塗布厚み、バーク温度、バーク時間等を適宜調節することにより、所望の程度に制御することができる。

【0049】

ーレジストパターンの材料ー

前記レジストパターン（本発明のレジストパターン厚肉化材料が塗布されるレジストパターン）の材料としては、特に制限はなく、公知のレジスト材料の中から目的に応じて適宜選択することができ、ネガ型、ポジ型のいずれであってもよく、例えば、g 線、i 線、Kr F エキシマレーザー、Ar F エキシマレーザー、F2 エキシマレーザー、電子線等でパターニング可能な g 線レジスト、i 線レジスト、Kr F レジスト、Ar F レジスト、F2 レジスト、電子線レジスト等が好適に挙げられる。これらは、化学増幅型であってもよいし、非化学増幅型であってもよい。これらの中でも、Kr F レジスト、Ar F レジストなどが好ましく、

A r F レジストがより好ましい。

前記レジストパターンの材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ノボラック系レジスト、PHS系レジスト、アクリル系レジスト、シクロオレフィン-マレイン酸無水物系（COMA系）レジスト、シクロオレフィン系レジスト、ハイブリッド系（脂環族アクリル系-COMA系共重合体）レジスト、などが挙げられる。これらは、フッ素修飾等されていてもよい。

#### 【0050】

前記レジストパターンの形成方法、大きさ、厚み等については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、特に厚みについては、加工対象である下地、エッチング条件等により適宜決定することができるが、一般に0.2～200  $\mu$ m程度である。

#### 【0051】

本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いたレジストパターンの厚肉化について以下に図面を参照しながら説明する。

図1（a）に示すように、下地層（基材）5上にレジストパターン3を形成した後、レジストパターン3の表面にレジストパターン厚肉化材料1を塗布し、プリベーク（加温・乾燥）をして塗膜を形成する。すると、レジストパターン3とレジストパターン厚肉化材料1との界面においてレジストパターン厚肉化材料1のレジストパターン3へのミキシング（含浸）が起こる。

ここで、図1（b）に示すように、前記プリベーク（加温・乾燥）より高い温度で架橋ベーク（架橋反応）を行うと、レジストパターン3とレジストパターン厚肉化材料1との界面において前記ミキシング（含浸）した部分が架橋する。

この後、図1（c）に示すように、現像処理を行うことによって、塗布したレジストパターン厚肉化材料1の内、レジストパターン3と架橋していない部分乃至架橋が弱い部分（水溶性の高い部分）が溶解除去され、厚肉化レジストパターン10が形成（現像）される。

なお、前記現像処理は、水現像であってもよいし、弱アルカリ水溶液による現像であってもよいが、低コストで効率的に現像処理を行うことができる点で水現

像が好ましい。

【 0 0 5 2 】

厚肉化レジストパターン 1 0 は、レジストパターン 1 0 b の表面に、レジストパターン厚肉化材料 1 がレジストパターン 3 上に架橋して形成された表層 1 0 a を有してなる。厚肉化レジストパターン 1 0 は、レジストパターン 3 に比べて表層 1 0 a の厚み分だけ厚肉化されているので、厚肉化レジストパターン 1 0 により形成される抜けパターンの幅は、レジストパターン 3 により形成されるレジスト抜けパターンの幅よりも小さく、厚肉化レジストパターン 1 0 により形成されるレジスト抜けパターンは微細である。

【 0 0 5 3 】

厚肉化レジストパターン 1 0 における表層 1 0 a は、レジストパターン厚肉化材料 1 により形成される。レジストパターン厚肉化材料 1 が前記芳香族化合物及び前記芳香族化合物を一部に含有する樹脂の少なくとも一方を含有する場合には、レジストパターン 3 がエッチング耐性に劣る材料であっても、その表面にエッチング耐性に優れる表層 1 0 a を有する厚肉化レジストパターン 1 0 は、エッチング耐性に顕著に優れたものとなる。

【 0 0 5 4 】

ー用途ー

本発明のレジストパターン厚肉化材料は、パターニング時に K r F エキシマレーザー光のみならず A r F エキシマレーザー光をも利用可能なレジストパターンを厚肉化するのに好適に使用することができる。また、前記芳香族化合物及び前記芳香族化合物を一部に含有する樹脂の少なくとも一方を含有する場合には、プラズマ等に晒され、表面のエッチング耐性を向上させる必要がある樹脂等によるパターンの被覆化乃至厚肉化に更に好適に使用することができ、本発明のレジストパターン及びその製造方法並びに本発明の半導体装置及びその製造方法に特に好適に使用することができる。

【 0 0 5 5 】

(レジストパターン)

本発明のレジストパターンは、前記厚肉化レジストパターンであり、前記レジ

ストパターン上に表層を有してなる。

前記表層は、エッチング耐性に優れていることが好ましく、内側に存在する前記レジストパターンに比しエッチング速度 ( $\text{\AA}/\text{s}$ ) が同等以上であるのが好ましい。具体的には、同条件下で測定した場合における、前記表層のエッチング速度 ( $\text{\AA}/\text{s}$ ) と前記レジストパターンのエッチング速度 ( $\text{\AA}/\text{s}$ ) との比 (レジストパターン/表層) が、1.1 以上であるのが好ましく、1.2 以上であるのがより好ましく、1.3 以上であるのが特に好ましい。

なお、前記エッチング速度 ( $\text{\AA}/\text{s}$ ) は、例えば、公知のエッチング装置を用いて所定時間エッチング処理を行い試料の減膜量を測定し、単位時間当たりの減膜量を算出することにより測定することができる。

#### 【0056】

前記表層は、本発明の前記レジストパターン厚肉化材料を用いて好適に形成することができ、エッチング耐性の向上の観点からは前記芳香族化合物及び前記芳香族化合物を一部に有してなる樹脂の少なくとも一方を含有してなるのが好ましい。

前記表層が前記芳香族化合物及び前記芳香族化合物を一部に含有する樹脂の少なくとも一方を含有しているか否かについては、例えば、該表層につき IR 吸収スペクトルを分析すること等により確認することができる。

#### 【0057】

前記レジストパターンは、前記芳香族化合物及び前記芳香族化合物を一部に有してなる樹脂の少なくとも一方を含有していてもよく、下地加工性の観点からはこの態様も好ましい。この場合には、前記芳香族化合物及び前記芳香族化合物を一部に有してなる樹脂の少なくとも一方の含有量が前記表層から内部に向かって漸次減少するように設計してもよい。

#### 【0058】

本発明のレジストパターンにおいては、前記レジストパターンと前記表層との境界が明瞭な構造であってもよいし、不明瞭な構造であってもよい。

#### 【0059】

本発明のレジストパターンは、以下に説明する本発明のレジストパターンの製

造方法により好適に製造することができる。

本発明のレジストパターンは、例えば、マスクパターン、レチクルパターン、磁気ヘッド、LCD（液晶ディスプレイ）、PDP（プラズマディスプレイパネル）、SAWフィルタ（弾性表面波フィルタ）等の機能部品、光配線の接続に利用される光部品、マイクロアクチュエータ等の微細部品、半導体装置等の製造に好適に使用することができ、後述する本発明の半導体装置の製造に特に好適に使用することができる。

#### 【0060】

（レジストパターンの製造方法）

本発明のレジストパターンの製造方法においては、レジストパターンを形成後、該レジストパターンの表面を覆うように本発明のレジストパターン厚肉化材料を塗布する。

#### 【0061】

前記レジストパターンの材料としては、本発明の前記レジストパターン厚肉化材料において上述したものが好適に挙げられる。

前記レジストパターンは、公知の方法に従って形成することができる。

前記レジストパターンは、下地（基材）上に形成することができ、該下地（基材）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、該レジストパターンが半導体装置に形成される場合には、該下地（基材）は、シリコンウエハ等の基板である。

#### 【0062】

前記レジストパターン厚肉化材料の塗布の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて公知の塗布方法の中から適宜選択することができ、例えば、スピスコート法などが好適に挙げられる。該スピスコート法の場合、その条件としては例えば、回転数が100～10000rpm程度であり、800～5000rpmが好ましく、時間が1秒～10分程度であり、1秒～90秒が好ましい。

前記塗布の際の塗布厚みとしては、通常、100～10000Å程度であり、2000～5000Å程度が好ましい。

なお、前記塗布の際、前記界面活性剤については、前記レジストパターン厚肉



化材料に含有させずに、該レジストパターン厚肉化材料を塗布する前に別途に塗布してもよい。

## 【 0 0 6 3 】

前記塗布の際乃至その後で、塗布した前記レジストパターン厚肉化材料をプリベーク（加温・乾燥）するのが、該レジストパターンと前記レジストパターン厚肉化材料との界面において該レジストパターン厚肉化材料の該レジストパターンへのミキシング（含浸）を効率良く生じさせることができる等の点で好ましい。

なお、前記プリベーク（加温・乾燥）の条件・方法等としては、レジストパターンを軟化させない限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、温度が40～120℃程度であり、70～100℃が好ましく、時間が10秒～5分程度であり、40秒～100秒が好ましい。

## 【 0 0 6 4 】

また、前記プリベーク（加温・乾燥）の後で、塗布した前記レジストパターン厚肉化材料を架橋ベーク（架橋反応）を行うのが、前記レジストパターンとレジストパターン厚肉化材料との界面において前記ミキシング（含浸）した部分の架橋反応を効率的に進行させることができる等の点で好ましい。

なお、前記架橋ベーク（架橋反応）の条件、方法等にとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記プリベーク（加温・乾燥）よりも通常高い温度条件が採用される。前記架橋ベーク（架橋反応）の条件としては、例えば、温度が70～150℃程度であり、90～130℃が好ましく、時間が10秒～5分程度であり、40秒～100秒が好ましい。

## 【 0 0 6 5 】

更に、前記架橋ベーク（架橋反応）の後で、塗布した前記レジストパターン厚肉化材料に対し、現像処理を行うのが、塗布したレジストパターン厚肉化材料の内、前記レジストパターンと架橋していない部分乃至架橋が弱い部分（水溶性の高い部分）を溶解除去し、厚肉化された状態で製造された本発明のレジストパターンを現像することができる点で好ましい。

なお、前記現像処理については、上述した通りである。

## 【 0 0 6 6 】

ここで、本発明のレジストパターンの製造方法について以下に図面を参照しながら説明する。

図 2 (a) に示すように、下地層 (基材) 5 上にレジスト材 3 a を塗布した後、図 2 (b) に示すように、これをパターンニングしてレジストパターン 3 を形成した後、図 2 (c) に示すように、レジストパターン 3 の表面にレジストパターン厚肉化材料 1 を塗布し、プリベーク (加温・乾燥) をして塗膜を形成する。すると、レジストパターン 3 とレジストパターン厚肉化材料 1 との界面においてレジストパターン厚肉化材料 1 のレジストパターン 3 へのミキシング (含浸) が起こる。

ここで、図 2 (d) に示すように、前記プリベーク (加温・乾燥) より高い温度で架橋ベーク (架橋反応) を行くと、レジストパターン 3 とレジストパターン厚肉化材料 1 との界面において前記ミキシング (含浸) した部分が架橋する。この後、図 2 (e) に示すように、現像処理を行うことによって、塗布したレジストパターン厚肉化材料 1 の内、レジストパターン 3 と架橋していない部分乃至架橋が弱い部分 (水溶性の高い部分) が溶解除去され、レジストパターン 1 0 b 上に表層 1 0 a を有してなる厚肉化レジストパターン 1 0 が形成 (現像) される。

なお、前記現像処理は、水現像であってもよいし、弱アルカリ水溶液による現像であってもよいが、低コストで効率的に現像処理を行うことができる点で水現像が好ましい。

#### 【 0 0 6 7 】

厚肉化レジストパターン 1 0 は、レジストパターン 1 0 b の表面に、レジストパターン厚肉化材料 1 がレジストパターン 3 上に架橋して形成された表層 1 0 a を有してなる。厚肉化レジストパターン 1 0 は、レジストパターン 3 に比べて表層 1 0 a の厚み分だけ厚肉化されているので、厚肉化レジストパターン 1 0 により形成される抜けパターンの幅は、レジストパターン 3 により形成されるレジスト抜けパターンの幅よりも小さく、厚肉化レジストパターン 1 0 により形成されるレジスト抜けパターンは微細である。

#### 【 0 0 6 8 】

厚肉化レジストパターン 1 0 における表層 1 0 a は、レジストパターン厚肉化

材料 1 により形成される。レジストパターン厚肉化材料 1 が前記芳香族化合物及び前記芳香族化合物を一部に含有する樹脂の少なくとも一方を含有する場合には、レジストパターン 3 がエッチング耐性に劣る材料であっても、その表面にエッチング耐性に優れる表層 1 0 a を有する厚肉化レジストパターン 1 0 は、エッチング耐性に顕著に優れたものとなる。

## 【 0 0 6 9 】

本発明のレジストパターンの製造方法により製造されたレジストパターン（厚肉化レジストパターン）は、本発明の前記レジストパターンであり、該レジストパターンは、前記レジストパターンの表面に、本発明の前記レジストパターン厚肉化材料が前記レジストパターン上に架橋して形成された表層を有してなる。該レジストパターン厚肉化材料が前記芳香族化合物及び前記芳香族化合物を一部に含有する樹脂の少なくとも一方を含有すると、前記レジストパターンがエッチング耐性に劣る材料であったとしても、該レジストパターンの表面にエッチング耐性に優れる表層を有するレジストパターンを効率的に製造することができる。また、本発明のレジストパターンの製造方法により製造されたレジストパターン（厚肉化レジストパターン）は、前記レジストパターンに比べて前記表層の厚み分だけ厚肉化されているので、製造された厚肉化レジストパターンにより形成されるレジスト抜けパターンの径又は幅は、前記レジストパターンにより形成されるレジスト抜けパターンの径又は幅よりも小さいため、本発明のレジストパターンの製造方法によれば、微細なレジスト抜けパターンを効率的に製造することができる。

## 【 0 0 7 0 】

本発明のレジストパターンの製造方法により製造されたレジストパターン（厚肉化レジストパターン）は、例えば、マスクパターン、レチクルパターン、磁気ヘッド、LCD（液晶ディスプレイ）、PDP（プラズマディスプレイパネル）、SAWフィルタ（弾性表面波フィルタ）等の機能部品、光配線の接続に利用される光部品、マイクロアクチュエータ等の微細部品、半導体装置の製造などに好適に使用することができ、後述する本発明の半導体装置の製造に特に好適に使用することができる。

【 0 0 7 1 】

(半導体装置及び半導体装置の製造方法)

本発明の半導体装置は、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて製造され、本発明のレジストパターン（厚肉化レジストパターン）により形成された微細パターン（配線パターン等）を有してなること以外には、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択した公知の部材等を有してなる。

本発明の半導体装置の具体例としては、フラッシュメモリ、DRAM、FRAMなどが好適に挙げられる。

本発明の半導体装置は、以下に説明する本発明の半導体装置の製造方法により好適に製造することができる。

【 0 0 7 2 】

本発明の半導体装置の製造方法は、厚肉化レジストパターン形成工程と、パターンニング工程とを含み、更に必要に応じて適宜選択したその他の工程とを含む。

【 0 0 7 3 】

前記厚肉化レジストパターン形成工程は、下地層上にレジストパターンを形成後、該レジストパターンの表面を覆うように本発明の前記レジストパターン厚肉化材料を塗布することにより該レジストパターンを厚肉化し厚肉化レジストパターンを形成する工程である。

なお、前記下地層としては、半導体装置における各種部材の表面層が挙げられるが、シリコンウエハ等の基板、各種酸化膜等が好適に挙げられる。前記塗布の方法は上述した通りである。また、該塗布の後では、上述のプリベーク、架橋ベーク等を行うのが好ましい。

【 0 0 7 4 】

前記パターンニング工程は、前記厚肉化レジストパターン形成工程により形成した厚肉化レジストパターンをマスク等として用いてエッチング（ドライエッチング等）を行うことにより前記下地層（例えば配線層）をパターンニングする工程である。

前記エッチングの方法としては、特に制限はなく、公知の方法の中から目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ドライエッチングが好適に挙げら

れる。該エッチングの条件としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0075】

前記その他の工程としては、例えば、界面活性剤塗布工程、現像処理工程などが好適に挙げられる。

【0076】

前記界面活性剤塗布工程は、前記厚肉化レジストパターン形成工程の前に、前記レジストパターンの表面に前記界面活性剤を塗布する工程である。

前記界面活性剤としては、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、上述したものが好適に挙げられ、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン縮合物化合物、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル化合物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル化合物、ポリオキシエチレン誘導体化合物、ソルビタン脂肪酸エステル化合物、グリセリン脂肪酸エステル化合物、第1級アルコールエトキシレート化合物、フェノールエトキシレート化合物、ノニルフエノールエトキシレート系、オクチルフエノールエトキシレート系、ラウリルアルコールエトキシレート系、オレイルアルコールエトキシレート系、脂肪酸エステル系、アミド系、天然アルコール系、エチレンジアミン系、第2級アルコールエトキシレート系、アルキルカチオン系、アミド型4級カチオン系、エステル型4級カチオン系、アミノオキサイド系、ベタイン系などが挙げられる。

【0077】

前記現像処理工程は、前記厚肉化レジストパターン形成工程の後であって前記パターンニング工程の前に、現像処理を行う工程である。なお、前記現像処理は、上述した通りである。

【0078】

本発明の半導体装置の製造方法によると、例えば、フラッシュメモリ、DRAM、FRAM、等をはじめとする各種半導体装置を効率的に製造することができる。

【0079】

【実施例】

以下、本発明の実施例を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

# 【 0 0 8 0 】

## （実施例 1）

### ーレジストパターン厚肉化材料の調製ー

表 1 に示す組成を有する本発明のレジストパターン厚肉化材料 A ～ O を調製した。なお、表 1 において、カッコ内の数値の単位は、質量部を表す。「樹脂」の欄における、「KW-3」は、ポリビニルアセタール樹脂（積水化学社製）を表す。「架橋剤」の欄における、「ウリル」は、テトラメトキシメチルグリコールウリルを表し、「ユリア」は、N、N'-ジメトキシメチルジメトキシエチレンユリアを表す。「界面活性剤」の欄における、「SO-135」は、非イオン性界面活性剤（旭電化製、第 2 級アルコールエトキシレート系界面活性剤）を表し、「NP-675」は、非イオン性界面活性剤（旭電化製、ノニルフェノールエトキシレート系界面活性剤）を表し、「SP-12」は、非イオン性界面活性剤（旭電化製、特殊フェノールエトキシレート系界面活性剤）を表し、「T-81」は、非イオン性界面活性剤（旭電化製、ソルビタンエステル系界面活性剤）を表し、「LB-53B」は、非イオン性界面活性剤（旭電化製、天然アルコール系界面活性剤）を表し、「LO-7」は、非イオン性界面活性剤（旭電化製、第 1 級アルコールエトキシレート系界面活性剤）を表し、「TR-704」は、非イオン性界面活性剤（旭電化製、エチレンジアミン系界面活性剤）を表し、「LA-775」は、非イオン性界面活性剤（旭電化製、天然アルコール系界面活性剤）を表し、「YA-6」は、カチオン性界面活性剤（旭電化製、アミド型 4 級カチオン系界面活性剤）を表し、「SF-107」は、カチオン性界面活性剤（旭電化製、エステル型カチオン系界面活性剤）を表し、「LDM」は、両性界面活性剤（旭電化製、アミノオキサイド系界面活性剤）を表し、「AB-35L」は、両性界面活性剤（旭電化製、ベタイン系界面活性剤）を表し、「B-733」は、非イオン性界面活性剤（旭電化製、高級アルコール系界面活性剤）を表す。また、前記樹脂及び前記架橋剤を除いた主溶剤成分として、純水（脱イオン水）とイソプロピルアルコールとの混合液（質量比が純水（脱イオン水）：イソプ

ロピルアルコール＝98.6：0.4)を使用した。

【0081】

【表 1】

厚肉化 材料	樹脂	架橋剤	水溶性芳香 族化合物	界面活性剤
A	KW-3(16)	ウリル(1.2)	無し	SO-135(0.25) 第2級アルコールエト キシレート
B	KW-3(20)	ユリア(1.5)	無し	NP-675(0.25) ノニルフェノールエト キシレート
C	KW-3(10)	メラミン (0.5)	無し	SP-12(0.25) 特殊フェノールエトキ シレート
D	KW-3(16)	ウリル(1.2)	無し	T-81(0.25) ソルビタンエステル
E	KW-3(16)	ウリル(1.2)	無し	LB-53B(0.25) 天然アルコール系
F	KW-3(16)	ウリル(1.2)	無し	LO-7(0.25) 第1級アルコールエト キシレート
G	KW-3(16)	ウリル(1.2)	無し	TR-704(0.25) エチレンジアミン
H	KW-3(16)	ウリル(1.2)	無し	LA-775(0.25) 天然アルコール系
I	KW-3(16)	ユリア(1.0)	無し	YA-6(0.25) アミド
J	KW-3(16)	ウリル(1.2)	無し	SF-107(0.25) エステル型カチオン
K	KW-3(16)	ウリル(1.2)	無し	LDM(0.25) アミノオキシド
L	KW-3(16)	ウリル(1.2)	無し	AB-35L(0.25) ベタイン
M	KW-3(16)	ウリル(1.2)	無し	B-733(0.25) 高級アルコール系
N	KW-3(16)	ウリル(1.2)	レゾルシノ ール(3)	SO-135(0.25)
O	KW-3(16)	ウリル(1.2)	カテキン (5)	LB-53B(0.25)



## 【 0 0 8 2 】

## ーレジストパターン及びその製造ー

以上により調製した本発明のレジストパターン厚肉化材料 A ～ O を、前記 A r F レジスト（住友化学（株）製、P A R 7 0 0）により形成した溝パターン（溝幅 1 5 0 n m）上に、スピコート法により、初めに 1 0 0 0 r p m / 5 s の条件で、次に 3 5 0 0 r p m / 4 0 s の条件で塗布した後、8 5 ℃ / 7 0 s の条件で前記プリベークを行い、更に 9 0 ～ 1 1 0 ℃ / 7 0 s の条件で前記架橋ベークを行った後、純水でレジストパターン厚肉化材料 A ～ O を 6 0 秒間リンスし、未架橋部を除去し、レジストパターン厚肉化材料 A ～ O により厚肉化したレジストパターンを現像させることにより、レジストパターン（厚肉化レジストパターン）を製造した。

## 【 0 0 8 3 】

製造したレジストパターン（厚肉化レジストパターン）により形成されたレジスト抜けパターンのサイズについて、初期パターン（厚肉化する前のレジスト抜けパターン）により形成されたレジスト抜けパターンのサイズと共に表 2 に示した。なお、表 2 において、「A」～「O」は、前記レジストパターン厚肉化材料 A ～ O に対応する。

## 【 0 0 8 4 】

【表 2】

厚肉化 材料	処理後サイズ(nm)	スペース縮小サイズ(nm)
A	105.3	45.0
B	122.0	29.3
C	111.5	30.1
D	135.9	18.0
E	114.5	32.6
F	130.8	22.1
G	129.5	21.6
H	133.8	20.3
I	129.2	23.3
J	138.0	17.5
K	141.2	13.2
L	143.6	10.2
M	114.3	38.8
N	103.8	43.9
O	118.2	30.8

## 【0085】

以上により調製した本発明のレジストパターン厚肉化材料A～Oを、前記ArFレジスト（住友化学（株）製、PAR700）により形成したホールパターン（ホール直径150nm）上に、スピコート法により、初めに1000rpm／5sの条件で、次に3500rpm／40sの条件で塗布した後、85℃／70sの条件で前記プリバークを行い、更に90～110℃／70sの条件で前記

架橋ベークを行った後、純水でレジストパターン厚肉化材料A～Oを60秒間リンスし、未架橋部を除去し、レジストパターン厚肉化材料A～Oにより厚肉化したレジストパターンを現像させることにより、レジストパターン（厚肉化レジストパターン）を製造した。

【0086】

製造したレジストパターン（厚肉化レジストパターン）により形成されたレジスト抜けパターンのサイズについて、初期パターン（厚肉化する前のレジスト抜けパターン）により形成されたレジスト抜けパターンのサイズと共に表3に示した。なお、表3において、「A」～「O」は、前記レジストパターン厚肉化材料A～Oに対応する。

【0087】

【表 3】

厚肉化材料	処理後サイズ(n m)	ホール縮小サイズ(n m)
A	108. 8	42. 0
B	127. 0	25. 1
C	111. 1	33. 1
D	130. 2	14. 3
E	122. 0	34. 5
F	133. 8	19. 9
G	135. 2	18. 6
H	135. 1	15. 9
I	120. 2	25. 7
J	134. 5	16. 5
K	140. 0	10. 1
L	143. 7	10. 5
M	112. 2	36. 8
N	109. 5	40. 5
O	121. 2	29. 8

【 0 0 8 8 】

表 2 及び表 3 の結果より、本発明のレジストパターン厚肉化材料は、溝パターン（ライン&スペースパターン）、ホールパターンのいずれに対しても、適用可能であり、厚肉化可能であることが判る。本発明のレジストパターン厚肉化材料を、ホールパターンの形成に用いると、該ホールパターン内径を狭く微細にすることができ、また、溝パターン（ライン&スペースパターン）の形成に用いると、該溝パターン（ライン&スペースパターン）における溝幅（該線状パターンを

形成するレジストパターン相互の間隔)を小さく微細にすることができ、また、孤立パターンの形成に用いると、該孤立パターンの面積を大きくすることができる。

## 【 0 0 8 9 】

次に、シリコン基板上に形成したレジストパターンの表面に、本発明のレジストパターン厚肉化材料N、Oを塗布し架橋させて厚みが0.5  $\mu$ mである表層を形成した。これらの表層と、比較のための前記KrFレジスト(シプレイ社製、UV-6)と、比較のためのポリメチルメタクリレート(PMMA)とに対し、エッチング装置(平行平板型RIE装置、富士通(株)製)を用いて、 $P_{\mu}=200$  W、圧力=0.02 Torr、 $CF_4$ ガス=100 sccmの条件下で3分間エッチングを行い、サンプルの減膜量を測定し、エッチングレートを算出し、前記KrFレジストのエッチングレートを基準として相対評価を行った。

## 【 0 0 9 0 】

【表4】

厚肉化材料	エッチングレート ( $\text{\AA}/s$ )	レート比
UV-6	627	1.00
PMMA	770	1.23
N	665	1.06
O	662	1.06

## 【 0 0 9 1 】

表4に示す結果から、本発明のレジストパターン厚肉化材料のエッチング耐性は、前記KrFレジストに近く、前記PMMAより顕著に優れていることが判る。

## 【 0 0 9 2 】

次に、シリコン基板上に形成するレジストパターンとして、PMMA(ポリメ

チルメタクリレート)を用い、50keVの電子線露光装置を用いて150nm幅の溝パターンを形成した。このレジストパターンに対し、本発明のレジストパターン厚肉化材料A、E、Mを塗布し架橋させたところ、上記同様に厚肉化効果が観られた。

【0093】

【表5】

厚肉化材料	処理後サイズ(nm)	スペース縮小サイズ(nm)
A	75.3	79.2
E	94.0	55.8
M	88.1	65.8

【0094】

次に、本発明のレジストパターン厚肉化材料A～Oを、露光後1年間クリーンルーム外に放置したウエハ基板上のレジストパターン上に塗布したところ、露光後すぐに塗布した場合と同様のパターン厚肉化効果が得られた。

この結果により、本発明のレジストパターン厚肉化材料は、従来におけるRELACSと呼ばれる技術のような、酸の拡散による架橋反応を利用して前記レジストパターンを厚肉化するのではなく、前記レジストパターンとの間の相溶性に依存して該レジストパターンを厚肉化しているものと推測される。

以上のように、本発明のレジストパターン厚肉化材料は、塗布する対象であるレジストパターンが、化学増幅型レジストであっても、非化学増幅型レジストであっても適用可能である。

【0095】

(実施例2)

ーフラッシュメモリ及びその製造ー

実施例3は、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いた本発明の半導体装置及びその製造方法の一例である。なお、この実施例2では、以下のレジスト膜

(レジストパターン) 26、27、29、32及び34が、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて実施例1及び2におけるのと同様の方法により厚肉化されたものである。

## 【0096】

図3における(a)及び(b)は、FLOTOX型又はETOX型と呼ばれるFLOTOX型又はETOX型と呼ばれるFLASH EPROMの上面図(平面図)であり、図4における(a)～(c)、図5における(d)～(f)、図6(g)～(i)は、該FLASH EPROMの製造方法に関する一例を説明するための断面概略図であり、図4～図6における、左図はメモリセル部(第1素子領域)であって、フローティングゲート電極を有するMOSトランジスタの形成される部分のゲート幅方向(図3におけるX方向)の断面(A方向断面)概略図であり、中央図は前記左図と同部分のメモリセル部であって、前記X方向と直交するゲート長方向(図3におけるY方向)の断面(B方向断面)概略図であり、右図は周辺回路部(第2素子領域)のMOSトランジスタの形成される部分の断面(図3におけるA方向断面)概略図である。

## 【0097】

まず、図4(a)に示すように、p型のSi基板22上の素子分離領域に選択的にSiO<sub>2</sub>膜によるフィールド酸化膜23を形成した。その後、メモリセル部(第1素子領域)のMOSトランジスタにおける第1ゲート絶縁膜24aを厚みが100～300Åとなるように熱酸化にてSiO<sub>2</sub>膜により形成し、また別の工程で、周辺回路部(第2素子領域)のMOSトランジスタにおける第2ゲート絶縁膜24bを厚みが100～500Åとなるように熱酸化にてSiO<sub>2</sub>膜により形成した。なお、第1ゲート絶縁膜24a及び第2ゲート絶縁膜24bを同一厚みにする場合には、同一の工程で同時に酸化膜を形成してもよい。

## 【0098】

次に、前記メモリセル部(図4(a)の左図及び中央図)にn型ディプレッションタイプのチャネルを有するMOSトランジスタを形成するため、閾値電圧を制御する目的で前記周辺回路部(図4(a)の右図)をレジスト膜26によりマスクした。そして、フローティングゲート電極直下のチャネル領域となる領域に、

n型不純物としてドーズ量 $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ のリン (P) 又は砒素 (As) をイオン注入法により導入し、第1閾値制御層25aを形成した。なお、このときのドーズ量及び不純物の導電型は、ディプレッションタイプにするかアキュミレーションタイプにするかにより適宜選択することができる。

## 【0099】

次に、前記周辺回路部 (図4 (b) の右図) にn型ディプレッションタイプのチャネルを有するMOSトランジスタを形成するため、閾値電圧を制御する目的でメモリセル部 (図4 (b) の左図及び中央図) をレジスト膜27によりマスクした。そして、ゲート電極直下のチャネル領域となる領域に、n型不純物としてドーズ量 $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ のリン (P) 又は砒素 (As) をイオン注入法により導入し、第2閾値制御層25bを形成した。

## 【0100】

次に、前記メモリセル部 (図4 (c) の左図及び中央図) のMOSトランジスタのフローティングゲート電極、及び前記周辺回路部 (図4 (c) の右図) のMOSトランジスタのゲート電極として、厚みが500～2000Åである第1ポリシリコン膜 (第1導電体膜) 28を全面に形成した。

## 【0101】

その後、図5 (d) に示すように、マスクとして形成したレジスト膜29により第1ポリシリコン膜28をパターニングして前記メモリセル部 (図5 (d) の左図及び中央図) のMOSトランジスタにおけるフローティングゲート電極28aを形成した。このとき、図5 (d) に示すように、X方向は最終的な寸法幅になるようにパターニングし、Y方向はパターニングせずS/D領域層となる領域はレジスト膜29により被覆されたままにした。

## 【0102】

次に、(図5 (e) の左図及び中央図) に示すように、レジスト膜29を除去した後、フローティングゲート電極28aを被覆するようにして、 $\text{SiO}_2$ 膜からなるキャパシタ絶縁膜30aを厚みが約200～500Åとなるように熱酸化にて形成した。このとき、前記周辺回路部 (図5 (e) の右図) の第1ポリシリコン膜28上にも $\text{SiO}_2$ 膜からなるキャパシタ絶縁膜30bが形成される。な



お、ここでは、キャパシタ絶縁膜 3 0 a 及び 3 0 b は  $\text{SiO}_2$  膜のみで形成されているが、 $\text{SiO}_2$  膜及び  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜が 2 ～ 3 積層された複合膜で形成されていてもよい。

## 【 0 1 0 3 】

次に、図 5 (e) に示すように、フローティングゲート電極 2 8 a 及びキャパシタ絶縁膜 3 0 a を被覆するようにして、コントロールゲート電極となる第 2 ポリシリコン膜 (第 2 導電体膜) 3 1 を厚みが 5 0 0 ～ 2 0 0 0 Å となるように形成した。

## 【 0 1 0 4 】

次に、図 5 (f) に示すように、前記メモリセル部 (図 5 (f) の左図及び中央図) をレジスト膜 3 2 によりマスクし、前記周辺回路部 (図 5 (f) の右図) の第 2 ポリシリコン膜 3 1 及びキャパシタ絶縁膜 3 0 b を順次、エッチングにより除去し、第 1 ポリシリコン膜 2 8 を表出させた。

## 【 0 1 0 5 】

次に、図 6 (g) に示すように、前記メモリセル部 (図 6 (g) の左図及び中央図) の第 2 ポリシリコン膜 3 1、キャパシタ絶縁膜 3 0 a 及び X 方向だけパターンニングされている第 1 ポリシリコン膜 2 8 a に対し、レジスト膜 3 2 をマスクとして、第 1 ゲート部 3 3 a の最終的な寸法となるように Y 方向のパターンニングを行い、Y 方向に幅約 1  $\mu\text{m}$  のコントロールゲート電極 3 1 a / キャパシタ絶縁膜 3 0 c / フローティングゲート電極 2 8 c による積層を形成すると共に、前記周辺回路部 (図 6 (g) の右図) の第 1 ポリシリコン膜 2 8 に対し、レジスト膜 3 2 をマスクとして、第 2 ゲート部 3 3 b の最終的な寸法となるようにパターンニングを行い、幅約 1  $\mu\text{m}$  のゲート電極 2 8 b を形成した。

## 【 0 1 0 6 】

次に、前記メモリセル部 (図 6 (h) の左図及び中央図) のコントロールゲート電極 3 1 a / キャパシタ絶縁膜 3 0 c / フローティングゲート電極 2 8 c による積層をマスクとして、素子形成領域の Si 基板 2 2 にドーズ量  $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  のリン (P) 又は砒素 (As) をイオン注入法により導入し、n 型の S / D 領域層 3 5 a 及び 3 5 b を形成すると共に、前記周辺回路部 (

図 5 (h) の右図) のゲート電極 2 8 b をマスクとして、素子形成領域の S i 基板 2 2 に n 型不純物としてドーズ量  $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  のリン (P) 又は砒素 (A s) をイオン注入法により導入し、S/D 領域層 3 6 a 及び 3 6 b を形成した。

## 【 0 1 0 7 】

次に、前記メモリセル部 (図 6 (i) の左図及び中央図) の第 1 ゲート部 3 3 a 及び前記周辺回路部 (図 6 (i) の右図) の第 2 ゲート部 3 3 b を、P S G 膜による層間絶縁膜 3 7 を厚みが約 5 0 0 0 Å となるようにして被覆形成した。

その後、S/D 領域層 3 5 a 及び 3 5 b 並びに S/D 領域層 3 6 a 及び 3 6 b 上に形成した層間絶縁膜 3 7 に、コンタクトホール 3 8 a 及び 3 8 b 並びにコンタクトホール 3 9 a 及び 3 9 b を形成した後、S/D 電極 4 0 a 及び 4 0 b 並びに S/D 電極 4 1 a 及び 4 1 b を形成した。

以上により、図 6 (i) に示すように、半導体装置として F L A S H E P R O M を製造した。

## 【 0 1 0 8 】

この F L A S H E P R O M においては、前記周辺回路部 (図 4 (a) ~ 図 6 (f) における右図) の第 2 ゲート絶縁膜 2 4 b が形成後から終始、第 1 ポリシリコン膜 2 8 又はゲート電極 2 8 b により被覆されている (図 5 (c) ~ 図 6 (f) における右図) ので、第 2 ゲート絶縁膜 2 4 b は最初に形成された時の厚みを保持したままである。このため、第 2 ゲート絶縁膜 2 4 b の厚みの制御を容易に行うことができると共に、閾値電圧の制御のための導電型不純物濃度の調整も容易に行うことができる。

なお、上記実施例では、第 1 ゲート部 3 3 a を形成するのに、まずゲート幅方向 (図 3 における X 方向) に所定幅でパターニングした後、ゲート長方向 (図 3 における Y 方向) にパターニングして最終的な所定幅としているが、逆に、ゲート長方向 (図 3 における Y 方向) に所定幅でパターニングした後、ゲート幅方向 (図 3 における X 方向) にパターニングして最終的な所定幅としてもよい。

## 【 0 1 0 9 】

図 7 (a) ~ (c) に示す F L A S H E P R O M の製造例は、上記実施例に

において図 5 (f) で示した工程の後が図 7 (a) ~ (c) に示すように変更した以外は上記実施例と同様である。即ち、図 7 (a) に示すように、前記メモリセル部図 7 (a) における左図及び中央図の第 2 ポリシリコン膜 3 1 及び前記周辺回路部図 7 (a) の右図の第 1 ポリシリコン膜 2 8 上に、タングステン (W) 膜又はチタン (Ti) 膜からなる高融点金属膜 (第 4 導電体膜) 4 2 を厚みが約 2 0 0 0 Å となるようにして形成しポリサイド膜を設けた点でのみ上記実施例と異なる。図 7 (a) の後の工程、即ち図 7 (b) ~ (c) に示す工程は、図 6 (g) ~ (i) と同様に行った。図 6 (g) ~ (i) と同様の工程については説明を省略し、図 7 (a) ~ (c) においては図 6 (g) ~ (i) と同じものは同記号で表示した。

以上により、図 7 (c) に示すように、半導体装置として FLASH EPROM を製造した。

#### 【 0 1 1 0 】

この FLASH EPROM においては、コントロールゲート電極 3 1 a 及びゲート電極 2 8 b 上に、高融点金属膜 (第 4 導電体膜) 4 2 a 及び 4 2 b を有するので、電気抵抗値を一層低減することができる。

なお、ここでは、高融点金属膜 (第 4 導電体膜) として高融点金属膜 (第 4 導電体膜) 4 2 a 及び 4 2 b を用いているが、チタンシリサイド (TiSi) 膜等の高融点金属シリサイド膜を用いてもよい。

#### 【 0 1 1 1 】

図 8 (a) ~ (c) に示す FLASH EPROM の製造例は、上記実施例において、前記周辺回路部 (第 2 素子領域) (図 8 (a) における右図) の第 2 ゲート部 3 3 c も、前記メモリセル部 (第 1 素子領域) (図 8 (a) における左図及び中央図) の第 1 ゲート部 3 3 a と同様に、第 1 ポリシリコン膜 2 8 b (第 1 導電体膜) / SiO<sub>2</sub> 膜 3 0 d (キャパシタ絶縁膜) / 第 2 ポリシリコン膜 3 1 b (第 2 導電体膜) という構成にし、図 8 (b) 又は (c) に示すように、第 1 ポリシリコン膜 2 8 b 及び第 2 ポリシリコン膜 3 1 b をショートさせてゲート電極を形成している点で異なること以外は上記実施例と同様である。

#### 【 0 1 1 2 】

ここでは、図 8 (b) に示すように、第 1 ポリシリコン膜 2 8 b (第 1 導電体膜) /  $\text{SiO}_2$  膜 3 0 d (キャパシタ絶縁膜) / 第 2 ポリシリコン膜 3 1 b (第 2 導電体膜) を貫通する開口部 5 2 a を、例えば図 8 (a) に示す第 2 ゲート部 3 3 c とは別の箇所、例えば絶縁膜 5 4 上に形成し、開口部 5 2 a 内に第 3 導電体膜、例えば W 膜又は Ti 膜等の高融点金属膜 5 3 a を埋め込むことにより、第 1 ポリシリコン膜 2 8 b 及び第 2 ポリシリコン膜 3 1 b をショートさせている。また、図 8 (c) に示すように、第 1 ポリシリコン膜 2 8 b (第 1 導電体膜) /  $\text{SiO}_2$  膜 3 0 d (キャパシタ絶縁膜) を貫通する開口部 5 2 b を形成して開口部 5 2 b の底部に下層の第 1 ポリシリコン膜 2 8 b を表出させた後、開口部 5 2 b 内に第 3 導電体膜、例えば W 膜又は Ti 膜等の高融点金属膜 5 3 b を埋め込むことにより、第 1 ポリシリコン膜 2 8 b 及び第 2 ポリシリコン膜 3 1 b をショートさせている。

## 【 0 1 1 3 】

この FLASH EPROM においては、前記周辺回路部の第 2 ゲート部 3 3 c は、前記メモリセル部の第 1 ゲート部 3 3 a と同構造であるので、前記メモリセル部を形成する際に同時に前記周辺回路部を形成することができ、製造工程を簡単にすることができ効率的である。

なお、ここでは、第 3 導電体膜 5 3 a 又は 5 3 b と、高融点金属膜 (第 4 導電体膜) 4 2 とをそれぞれ別々に形成しているが、共通の高融点金属膜として同時に形成してもよい。

## 【 0 1 1 4 】

## (実施例 3)

## ー磁気ヘッドの製造ー

実施例 3 は、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いた本発明のレジストパターンの応用例としての磁気ヘッドの製造に関する。なお、この実施例 3 では、以下のレジストパターン 1 0 2 及び 1 2 6 が、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて実施例 1 におけるのと同様の方法により厚肉化されたものである。

## 【 0 1 1 5 】

図 9 (A) ~ (D) は、磁気ヘッドの製造を説明するための工程図である。

まず、図 9 (A) に示すように、層間絶縁層 1 0 0 上に、厚みが  $6 \mu\text{m}$  となるようにレジスト膜を形成し、露光、現像を行って、渦巻状の薄膜磁気コイル形成用の開口パターンを有するレジストパターン 1 0 2 を形成した。

次に、図 9 (B) に示すように、層間絶縁層 1 0 0 上における、レジストパターン 1 0 2 上及びレジストパターン 1 0 2 が形成されていない部位、即ち開口部 1 0 4 の露出面上に、厚みが  $0.01 \mu\text{m}$  である Ti 密着膜と厚みが  $0.05 \mu\text{m}$  である Cu 密着膜とが積層されてなるメッキ下地層 1 0 6 を蒸着法により形成した。

次に、図 9 (C) に示すように、層間絶縁層 1 0 0 上における、レジストパターン 1 0 2 が形成されていない部位、即ち開口部 1 0 4 の露出面上に形成されたメッキ下地層 1 0 6 の表面に、厚みが  $3 \mu\text{m}$  である Cu メッキ膜からなる薄膜導体 1 0 8 を形成した。

次に、図 9 (D) に示すように、レジストパターン 1 0 2 を溶解除去し層間絶縁層 1 0 0 上からリフトオフすると、薄膜導体 1 0 8 の渦巻状パターンによる薄膜磁気コイル 1 1 0 が形成される。

以上により磁気ヘッドを製造した。

#### 【 0 1 1 6 】

ここで得られた磁気ヘッドは、本発明の厚肉化材料を用いて厚肉化されたレジストパターン 1 0 2 により渦巻状パターンが微細に形成されているので、薄膜磁気コイル 1 1 0 は微細かつ精細であり、しかも量産性に優れる。

#### 【 0 1 1 7 】

図 1 0 ~ 図 1 5 は、他の磁気ヘッドの製造を説明するための工程図である。

図 1 0 に示すように、セラミック製の非磁性基板 1 1 2 上にスパッタリング法によりギャップ層 1 1 4 を被覆形成した。なお、非磁性基板 1 1 2 上には、図示していないが予め酸化ケイ素による絶縁体層及び Ni - Fe パーマロイからなる導電性下地層がスパッタリング法により被覆形成され、更に Ni - Fe パーマロイからなる下部磁性層が形成されている。そして、図示しない前記下部磁性層の磁性先端部となる部分を除くギャップ層 1 1 4 上の所定領域に熱硬化樹脂により

樹脂絶縁膜 1 1 6 を形成した。次に、樹脂絶縁膜 1 1 6 上にレジスト材を塗布してレジスト膜 1 1 8 を形成した。

#### 【 0 1 1 8 】

次に、図 1 1 に示すように、レジスト膜 1 1 8 に露光、現像を行い、渦巻状パターンを形成した。そして、図 1 2 に示すように、この渦巻状パターンのレジスト膜 1 1 8 を数百℃で一時間程度熱硬化処理を行い、突起状の第 1 渦巻状パターン 1 2 0 を形成した。更に、その表面に Cu からなる導電性下地層 1 2 2 を被覆形成した。

#### 【 0 1 1 9 】

次に、図 1 3 に示すように、導電性下地層 1 2 2 上にレジスト材をスピコート法により塗布してレジスト膜 1 2 4 を形成した後、レジスト膜 1 2 4 を第 1 渦巻状パターン 1 2 0 上にパターニングしてレジストパターン 1 2 6 を形成した。

次に、図 1 4 に示すように、導電性下地層 1 2 2 の露出面上に、即ちレジストパターン 1 2 6 が形成されていない部位上に、Cu 導体層 1 2 8 をメッキ法により形成した。その後、図 1 5 に示すように、レジストパターン 1 2 6 を溶解除去することにより、導電性下地層 1 2 2 上からリフトオフし、Cu 導体層 1 2 8 による渦巻状の薄膜磁気コイル 1 3 0 を形成した。

以上により、図 1 6 の平面図に示すような、樹脂絶縁膜 1 1 6 上に磁性層 1 3 2 を有し、表面に薄膜磁気コイル 1 3 0 が設けられた磁気ヘッドを製造した。

#### 【 0 1 2 0 】

ここで得られた磁気ヘッドは、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて厚肉化されたレジストパターン 1 2 6 により渦巻状パターンが微細に形成されているので、薄膜磁気コイル 1 3 0 は微細かつ精細であり、しかも量産性に優れる。

#### 【 0 1 2 1 】

ここで、本発明の好ましい態様を付記すると、以下の通りである。

(付記 1) 樹脂と、架橋剤と、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、並びに、アルコキシレート系界面活性剤、脂肪酸エステル系界面活性剤、アミド系界面活性剤、アルコール系界面活性剤、及びエチレンジアミン系界面活性剤から選

択される非イオン性界面活性剤から選択される少なくとも1種とを含有することを特徴とするレジストパターン厚肉化材料。

(付記2) カチオン性界面活性剤が、アルキルカチオン系界面活性剤、アミド型4級カチオン系界面活性剤、及びエステル型4級カチオン系界面活性剤から選択される少なくとも1種である付記1に記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記3) 両性界面活性剤が、アミノキサイド系界面活性剤、及びベタイン系界面活性剤から選択される少なくとも1種である付記1又は2に記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記4) アルコキシレート系界面活性剤が、ノニルフェノールエトキシレート系界面活性剤、オクチルフェノールエトキシレート系界面活性剤、ラウリルアルコールエトキシレート系界面活性剤、オレイルアルコールエトキシレート系界面活性剤、及び第2級アルコールエトキシレート系界面活性剤から選択される少なくとも1種である付記1から3のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記5) 水溶性乃至アルカリ可溶性である付記1から4のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記6) 樹脂が、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール及びポリビニルアセテートから選択される少なくとも1種である付記1から5のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記7) 樹脂がポリビニルアセタールを5～40質量%含有する付記1から6のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記8) 架橋剤が、メラミン誘導体、ユリア誘導体及びウリル誘導体から選択される少なくとも1種である付記1から7のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記9) 水溶性芳香族化合物を含有する付記1から8のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記10) 水溶性芳香族化合物が、25℃の水100gに対し1g以上溶解する水溶性を示す付記9に記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記11) 水溶性芳香族化合物が極性基を2以上有する付記9又は10に記

載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記 1 2) 極性基が水酸基、カルボキシル基及びカルボニル基から選択される付記 1 1 に記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記 1 3) 水溶性芳香族化合物が、ポリフェノール化合物、芳香族カルボン酸化合物、ナフタレン多価アルコール化合物、ベンゾフェノン化合物、フラボノイド化合物、これらの誘導体及びこれらの配糖体から選択される少なくとも 1 種である付記 9 から 1 2 のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記 1 4) 芳香族化合物を一部に有してなる樹脂を含有する付記 1 から 1 3 のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記 1 5) 芳香族化合物を一部に有してなる樹脂が、ポリビニルアリールアセタール樹脂、ポリビニルアリールエーテル樹脂、及びポリビニルアリールエステル樹脂から選択される少なくとも 1 種である付記 1 4 に記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記 1 6) 芳香族化合物を一部に有してなる樹脂における芳香族化合物が、水酸基、アミノ基、スルホニル基、カルボキシル基、及びこれらの誘導体による基から選択される官能基を少なくとも 1 つ有する付記 1 4 又は 1 5 に記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記 1 7) 芳香族化合物を一部に有してなる樹脂がアセチル基を有する付記 1 4 から 1 6 のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記 1 8) 芳香族化合物を一部に有してなる樹脂における芳香族化合物のモル含有率が、5 m o l % 以上である付記 1 4 から 1 7 のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記 1 9) 有機溶剤を含む付記 1 から 1 8 のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記 2 0) 有機溶剤が、アルコール系溶剤、鎖状エステル系溶剤、環状エステル系溶剤、ケトン系溶剤、鎖状エーテル系溶剤、及び環状エーテル系溶剤から選択される少なくとも 1 種である付記 1 9 に記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記 2 1) レジストパターンを形成後、該レジストパターンの表面を覆うよ



うに付記 1 から 2 0 のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料を塗布してなることを特徴とするレジストパターン。

(付記 2 2) レジストパターンの材料が、ノボラック系レジスト、PHS系レジスト、アクリル系レジスト、シクロオレフィン-マレイン酸無水物系レジスト、シクロオレフィン系レジスト、及びシクロオレフィン-アクリルハイブリッド系レジストから選択される少なくとも 1 種である付記 2 1 に記載のレジストパターン。

(付記 2 3) レジストパターンを形成後、該レジストパターンの表面を覆うように付記 1 から 2 0 のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料を塗布することを特徴とするレジストパターンの製造方法。

(付記 2 4) レジストパターン厚肉化材料の塗布後、現像処理を行う付記 2 3 に記載のレジストパターンの製造方法。

(付記 2 5) 現像処理が純水を用いて行われる付記 2 4 に記載のレジストパターンの製造方法。

(付記 2 6) 付記 1 から 2 0 のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料を用いて形成されたパターンを少なくとも有してなることを特徴とする半導体装置。

(付記 2 7) 下地層上にレジストパターンを形成後、該レジストパターンの表面を覆うように付記 1 から 2 0 のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料を塗布することにより該レジストパターンを厚肉化し厚肉化レジストパターンを形成する厚肉化レジストパターン形成工程と、該厚肉化レジストパターンを用いてエッチングにより前記下地層をパターニングするパターニング工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

(付記 2 8) 厚肉化レジストパターン形成工程の前に、レジストパターンの表面に界面活性剤を塗布する界面活性剤塗布工程を含む付記 2 7 に記載の半導体装置の製造方法。

【 0 1 2 2 】

【発明の効果】

本発明によると、前記要望に応え、従来における前記諸問題を解決することが

できる。

また、本発明によると、レジストパターンに塗付すると該レジストパターンを効率良く厚肉化することができ、既存の露光装置の光源における露光限界を超えて微細なレジスト抜けパターンを製造するのに好適なレジストパターン厚肉化材料を提供することができる。

また、本発明によると、レジストパターンのパターニング時に既存の露光装置における A r F エキシマレーザー光等の光源をそのまま使用可能であり量産性に優れ、レジスト抜けパターンを前記光源の露光限界を超えて微細に製造可能なレジストパターンの製造方法、及び該レジストパターンの製造方法により製造されるレジストパターンを提供することができる。

また、本発明によると、微細に形成したレジスト抜けパターンを用いることにより、酸化膜等の下地層に微細パターンを形成することができ、微細な配線等を有する高性能な半導体装置を効率的に量産可能な半導体装置の製造方法、及び該半導体装置の製造方法により製造される高性能な半導体装置を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

図 1 は、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いたレジストパターンの厚肉化のメカニズムを説明するための概略図である。

##### 【図 2】

図 2 は、本発明のレジストパターンの製造方法を説明するための概略図である。

##### 【図 3】

図 3 は、本発明の半導体装置の一例である F L A S H E P R O M を説明するための上面図である。

##### 【図 4】

図 4 は、本発明の半導体装置の製造方法に関する一例である F L A S H E P R O M の製造方法を説明するための断面概略図（その 1）である。

##### 【図 5】

図 5 は、本発明の半導体装置の製造方法に関する一例である F L A S H   E P R O M の製造方法を説明するための断面概略図（その 2）である。

【図 6】

図 6 は、本発明の半導体装置の製造方法に関する一例である F L A S H   E P R O M の製造方法を説明するための断面概略図（その 3）である。

【図 7】

図 7 は、本発明の半導体装置の製造方法に関する他の一例である F L A S H   E P R O M の製造方法を説明するための断面概略図である。

【図 8】

図 8 は、本発明の半導体装置の製造方法に関する他の一例である F L A S H   E P R O M の製造方法を説明するための断面概略図である。

【図 9】

図 9 は、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて厚肉化した厚肉化レジストパターンを磁気ヘッドの製造に応用した一例を説明するための断面概略図である。

【図 1 0】

図 1 0 は、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて厚肉化した厚肉化レジストパターンを磁気ヘッドの製造に応用した他の例の工程（その 1）を説明するための断面概略図である。

【図 1 1】

図 1 1 は、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて厚肉化した厚肉化レジストパターンを磁気ヘッドの製造に応用した他の例の工程（その 2）を説明するための断面概略図である。

【図 1 2】

図 1 2 は、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて厚肉化した厚肉化レジストパターンを磁気ヘッドの製造に応用した他の例の工程（その 3）を説明するための断面概略図である。

【図 1 3】

図 1 3 は、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて厚肉化した厚肉化レ

ジストパターンを磁気ヘッドの製造に応用した他の例の工程（その４）を説明するための断面概略図である。

【図 1 4】

図 1 4 は、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて厚肉化した厚肉化レジストパターンを磁気ヘッドの製造に応用した他の例の工程（その５）を説明するための断面概略図である。

【図 1 5】

図 1 5 は、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて厚肉化した厚肉化レジストパターンを磁気ヘッドの製造に応用した他の例の工程（その６）を説明するための断面概略図である。

【図 1 6】

図 1 6 は、図 1 0 ～図 1 5 の工程で製造された磁気ヘッドの一例を示す平面図である。

【符号の説明】

- |       |                       |
|-------|-----------------------|
| 1     | レジストパターン厚肉化材料         |
| 3     | レジストパターン              |
| 5     | 下地層（基材）               |
| 1 0   | 厚肉化レジストパターン           |
| 1 0 a | 表層                    |
| 1 0 b | レジストパターン              |
| 2 2   | S i 基板（半導体基板）         |
| 2 3   | フィールド酸化膜              |
| 2 4 a | 第 1 ゲート絶縁膜            |
| 2 4 b | 第 2 ゲート絶縁膜            |
| 2 5 a | 第 1 閾値制御層             |
| 2 5 b | 第 2 閾値制御層             |
| 2 6   | レジスト膜                 |
| 2 7   | レジスト膜                 |
| 2 8   | 第 1 ポリシリコン層（第 1 導電体膜） |

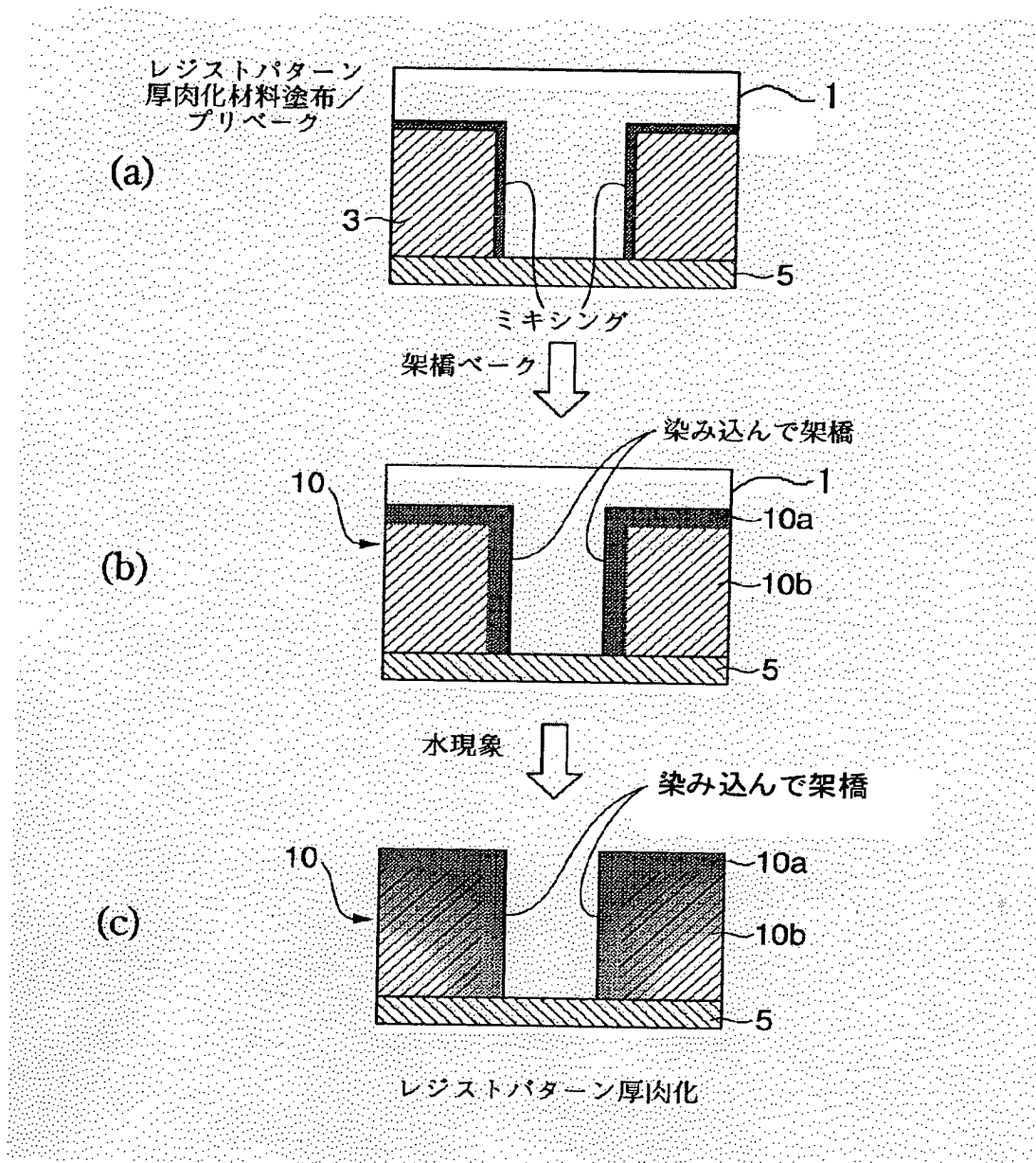
- 2 8 a フローティングゲート電極
- 2 8 b ゲート電極 (第 1 ポリシリコン膜)
- 2 8 c フローティングゲート電極
- 2 9 レジスト膜
- 3 0 a キャパシタ絶縁膜
- 3 0 b キャパシタ絶縁膜
- 3 0 c キャパシタ絶縁膜
- 3 0 d  $\text{SiO}_2$  膜
- 3 1 第 2 ポリシリコン層 (第 2 導電体膜)
- 3 1 a コントロールゲート電極
- 3 1 b 第 2 ポリシリコン膜
- 3 2 レジスト膜
- 3 3 a 第 1 ゲート部
- 3 3 b 第 2 ゲート部
- 3 3 c 第 2 ゲート部
- 3 4 レジスト膜
- 3 5 a S/D (ソース・ドレイン) 領域層
- 3 5 b S/D (ソース・ドレイン) 領域層
- 3 6 a S/D (ソース・ドレイン) 領域層
- 3 6 a S/D (ソース・ドレイン) 領域層
- 3 7 層間絶縁膜
- 3 8 a コンタクトホール
- 3 8 b コンタクトホール
- 3 9 a コンタクトホール
- 3 9 b コンタクトホール
- 4 0 a S/D (ソース・ドレイン) 電極
- 4 0 b S/D (ソース・ドレイン) 電極
- 4 1 a S/D (ソース・ドレイン) 電極
- 4 1 b S/D (ソース・ドレイン) 電極

4 2	高融点金属膜（第 4 導電体膜）
4 2 a	高融点金属膜（第 4 導電体膜）
4 2 b	高融点金属膜（第 4 導電体膜）
4 4 a	第 1 ゲート部
4 4 b	第 2 ゲート部
4 5 a	S/D（ソース・ドレイン）領域層
4 5 b	S/D（ソース・ドレイン）領域層
4 6 a	S/D（ソース・ドレイン）領域層
4 6 b	S/D（ソース・ドレイン）領域層
4 7	層間絶縁膜
4 8 a	コンタクトホール
4 8 b	コンタクトホール
4 9 a	コンタクトホール
4 9 b	コンタクトホール
5 0 a	S/D（ソース・ドレイン）電極
5 0 b	S/D（ソース・ドレイン）電極
5 1 a	S/D（ソース・ドレイン）電極
5 1 b	S/D（ソース・ドレイン）電極
5 2 a	開口部
5 2 b	開口部
5 3 a	高融点金属膜（第 3 導電体膜）
5 3 b	高融点金属膜（第 3 導電体膜）
5 4	絶縁膜
1 0 0	層間絶縁層
1 0 2	レジストパターン
1 0 4	開口部
1 0 6	メッキ下地層
1 0 8	薄膜導体（Cuメッキ膜）
1 1 0	薄膜磁気コイル

- 1 1 2 非磁性基板
- 1 1 4 ギャップ層
- 1 1 6 樹脂絶縁層
- 1 1 8 レジスト膜
- 1 1 8 a レジストパターン
- 1 2 0 第 1 渦巻状パターン
- 1 2 2 導電性下地層
- 1 2 4 レジスト膜
- 1 2 6 レジストパターン
- 1 2 8 C u 導体膜
- 1 3 0 薄膜磁気コイル
- 1 3 2 磁性層

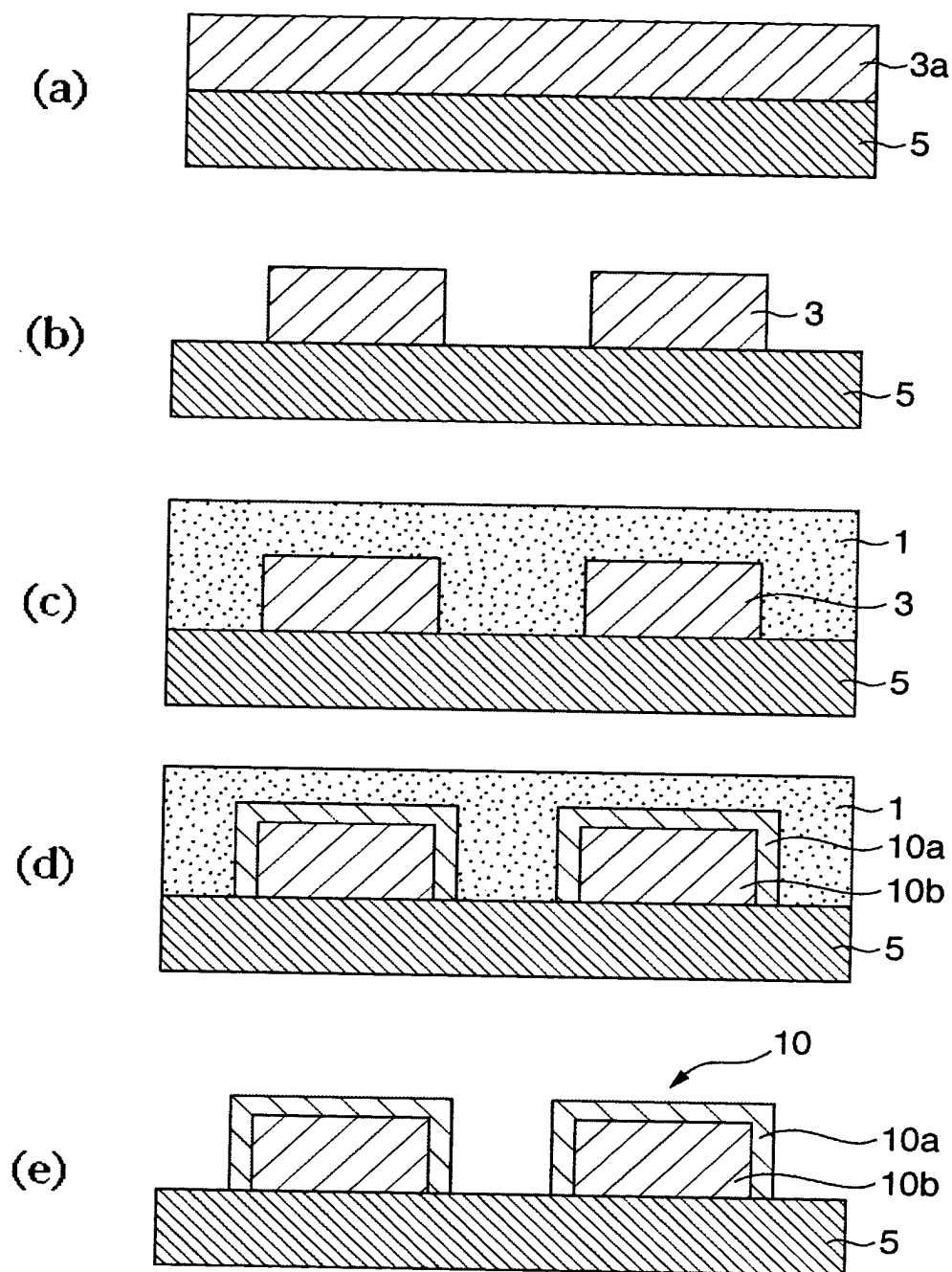
【書類名】 図面

【図 1】

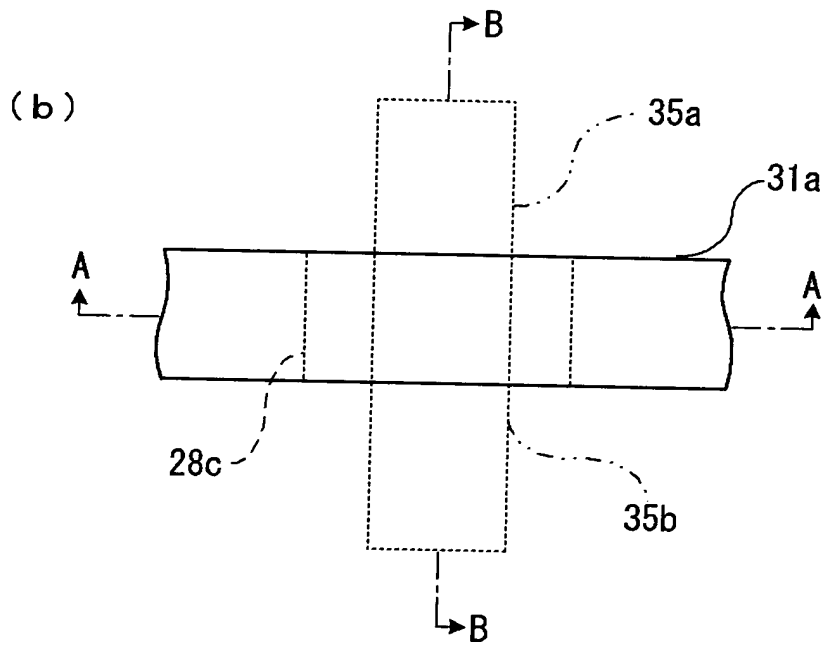
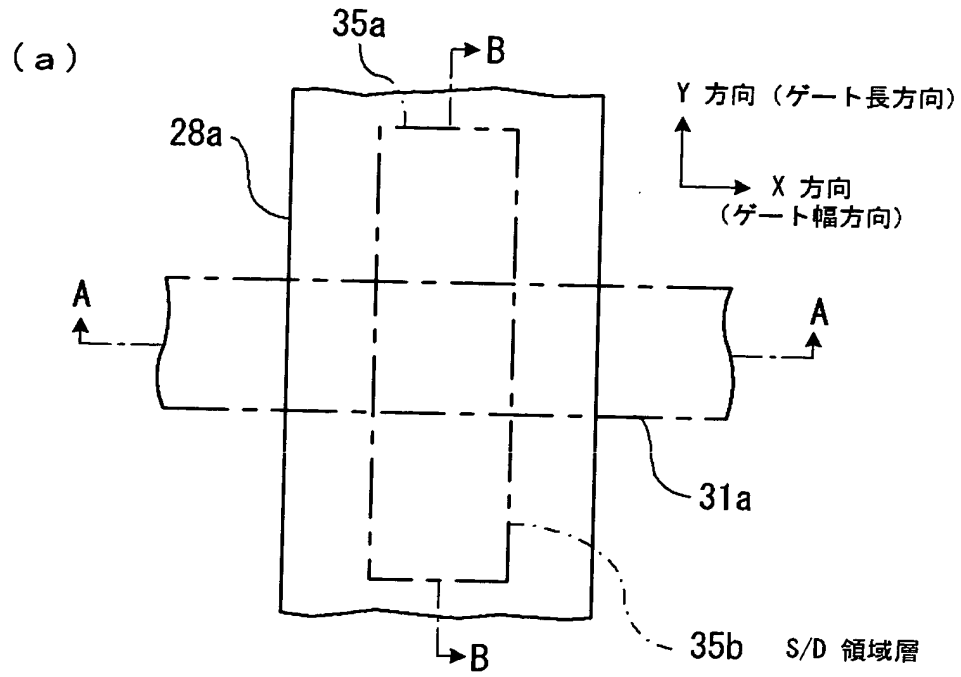




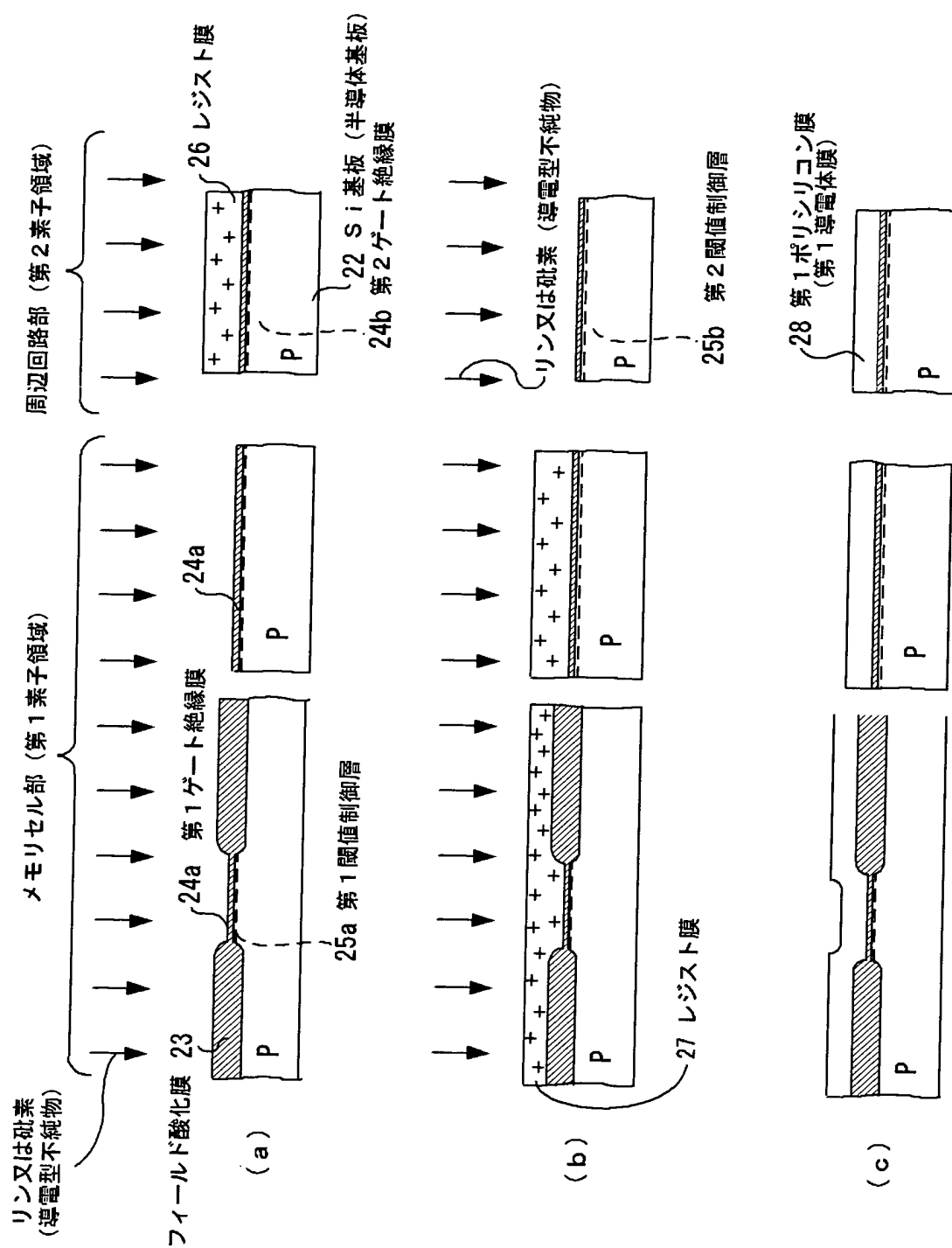
【図 2】



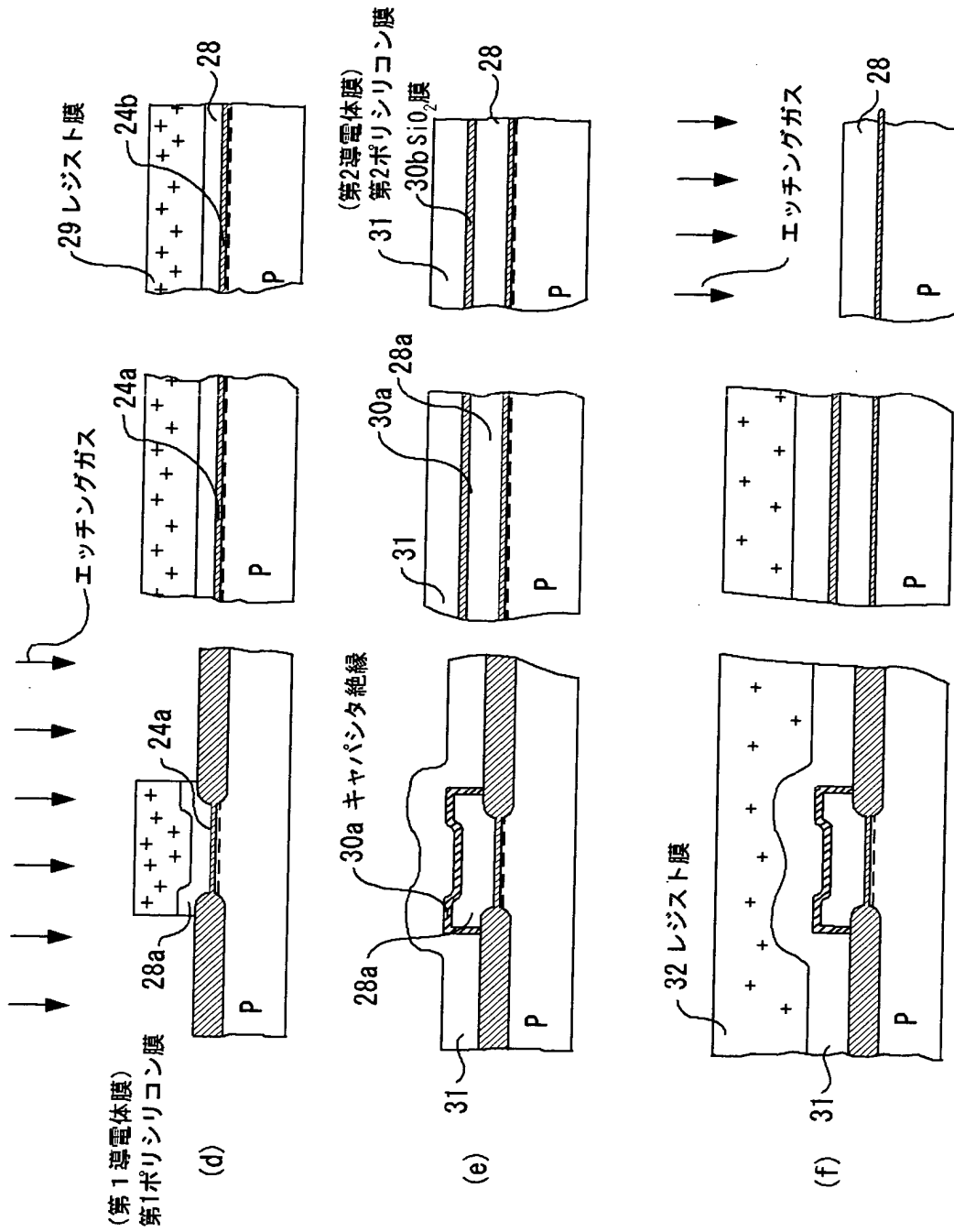
【図 3】



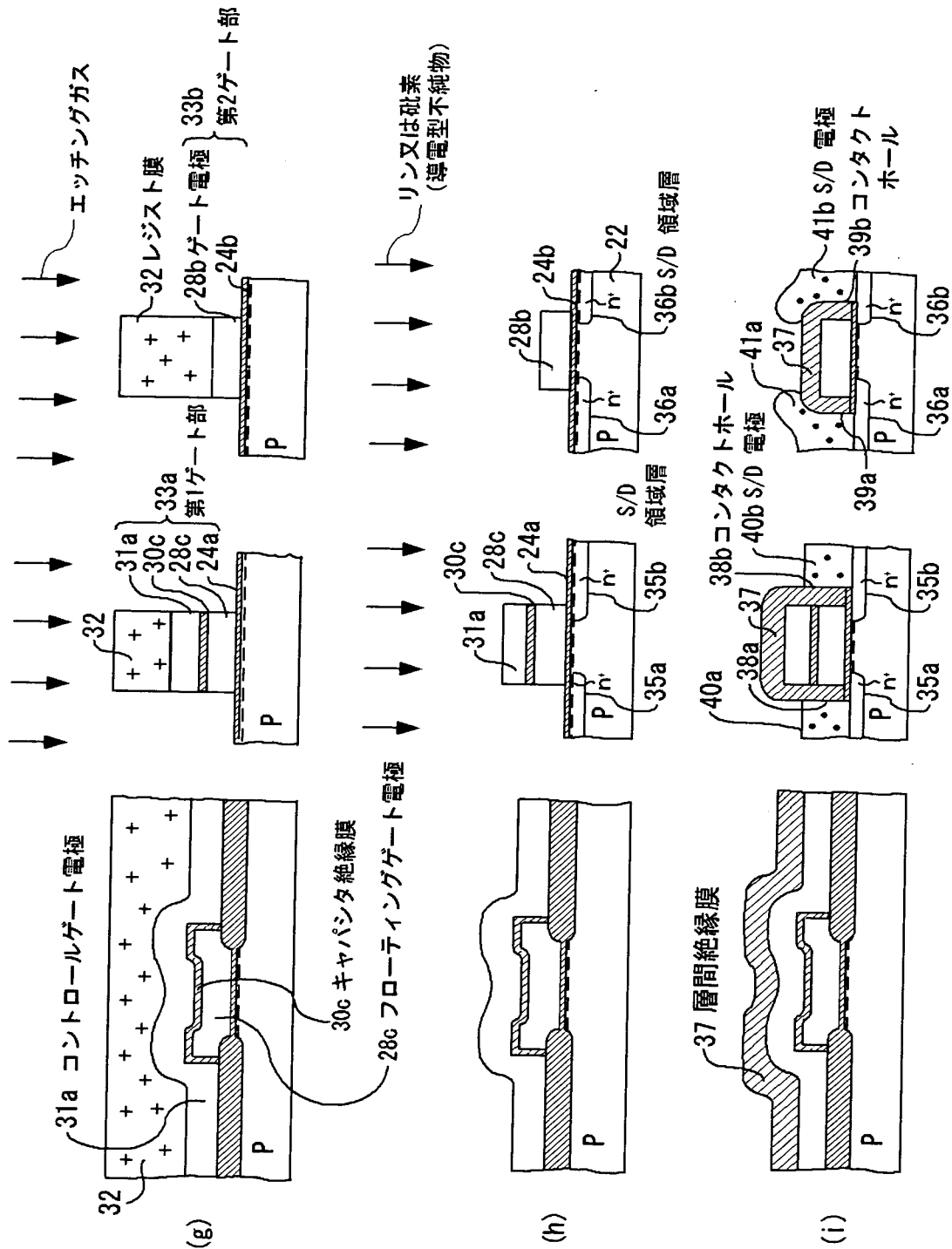
【図4】



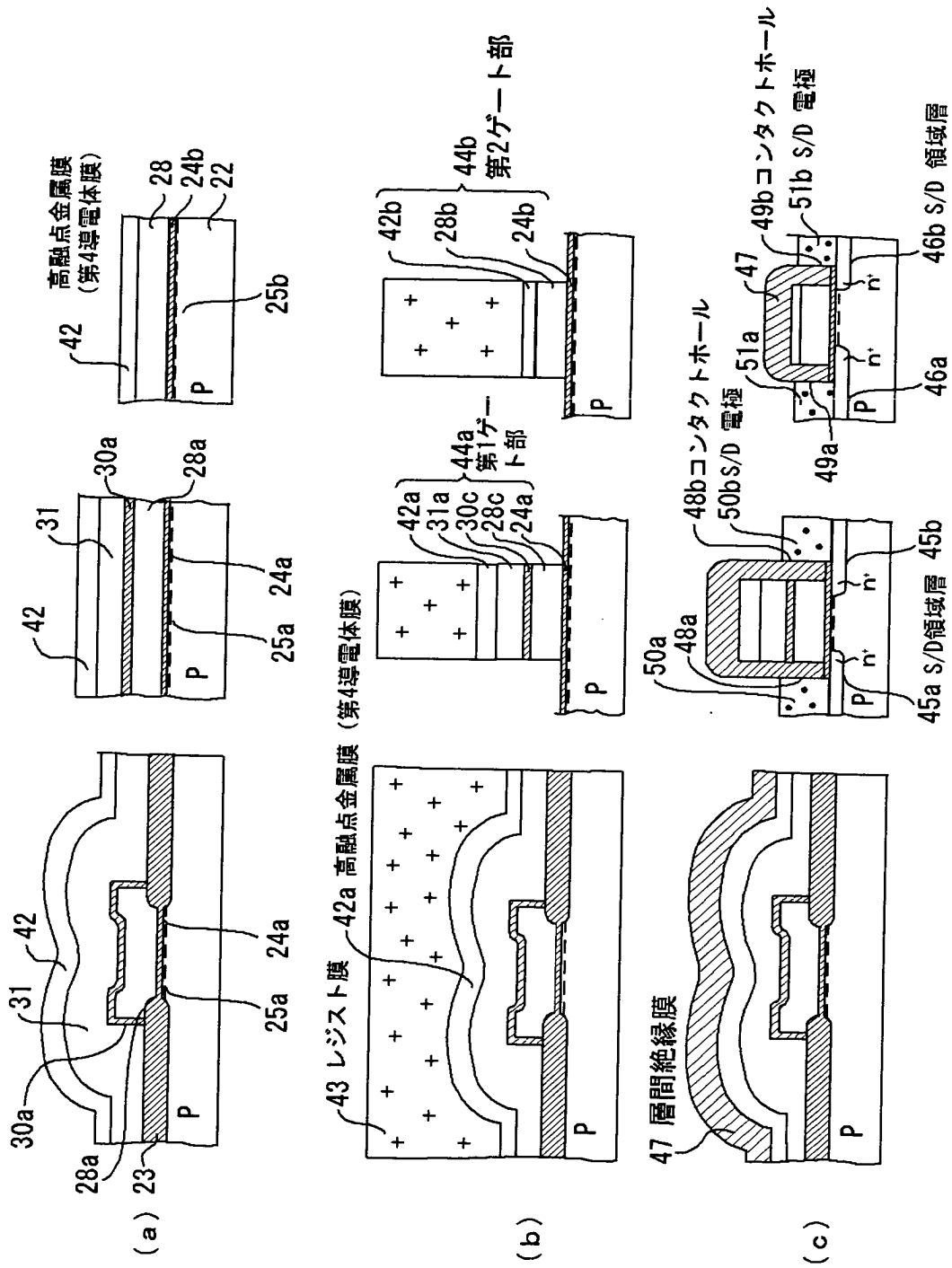
【図 5】



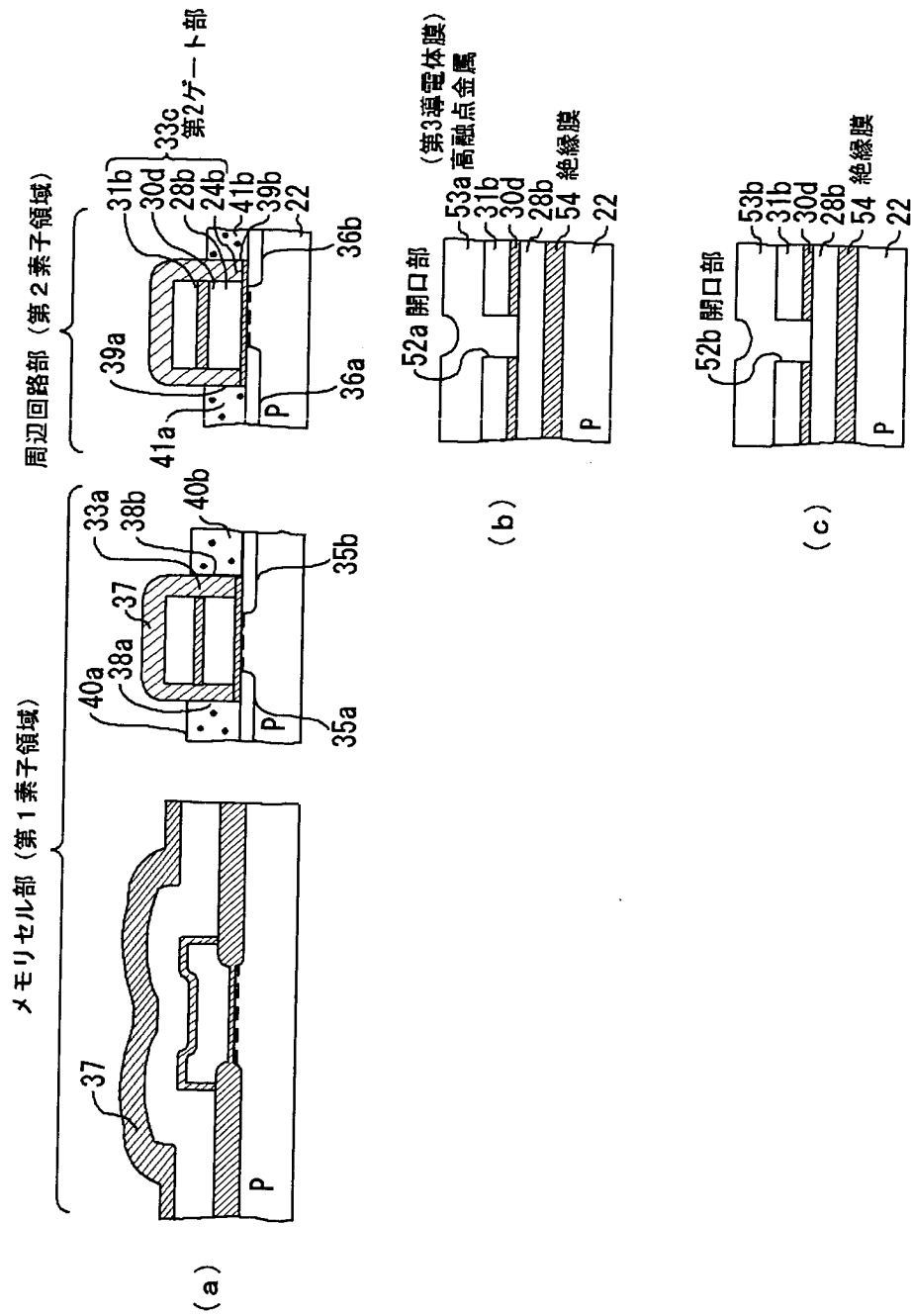
【図6】



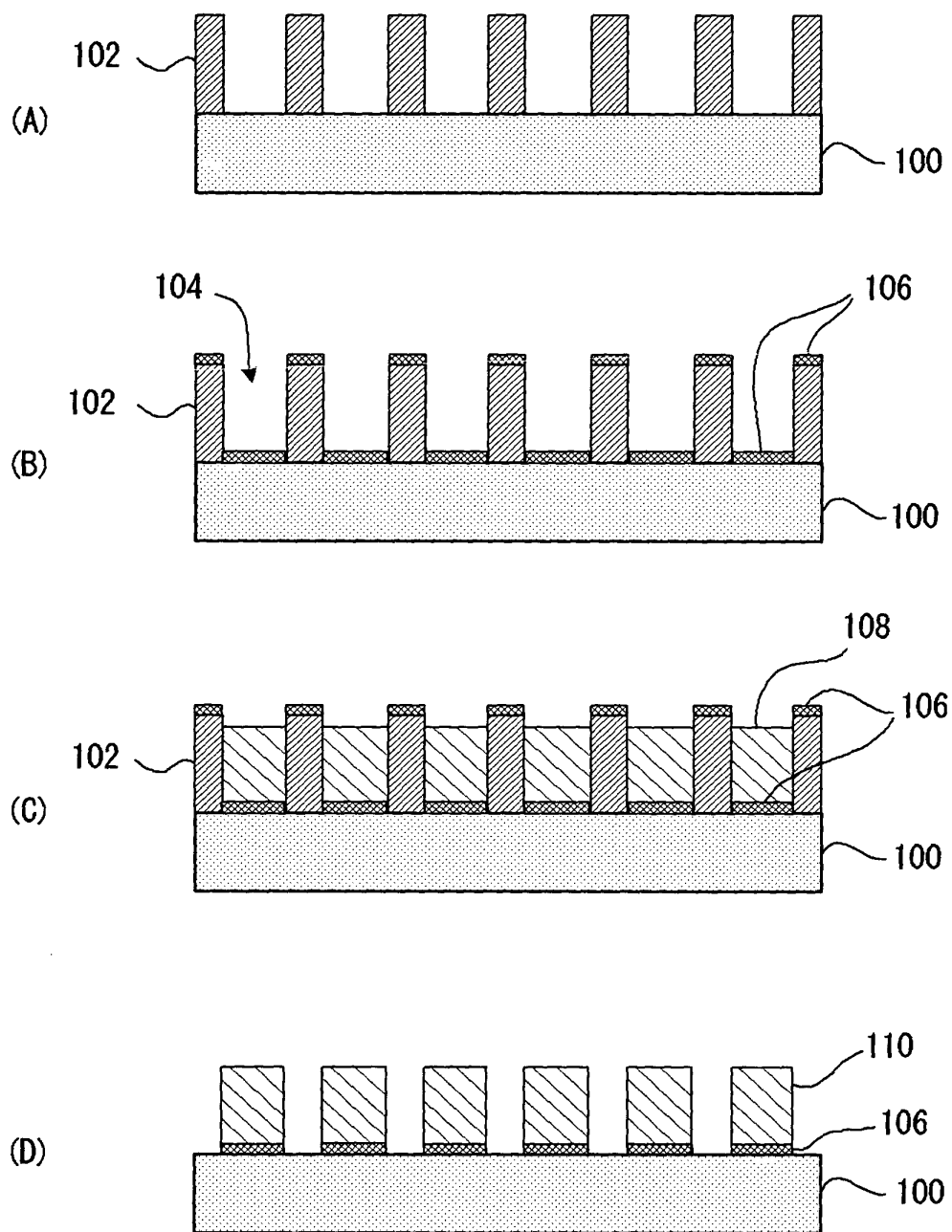
【図7】



【図 8】

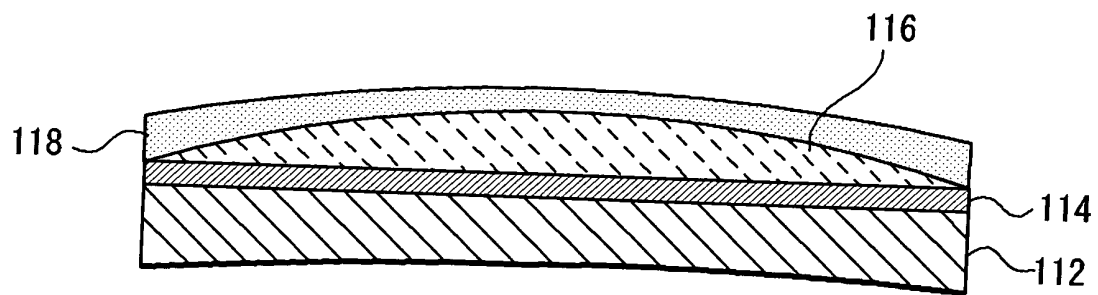


【図 9】

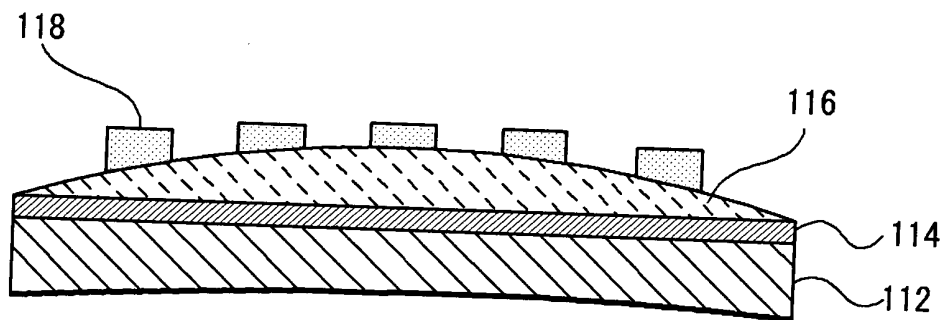




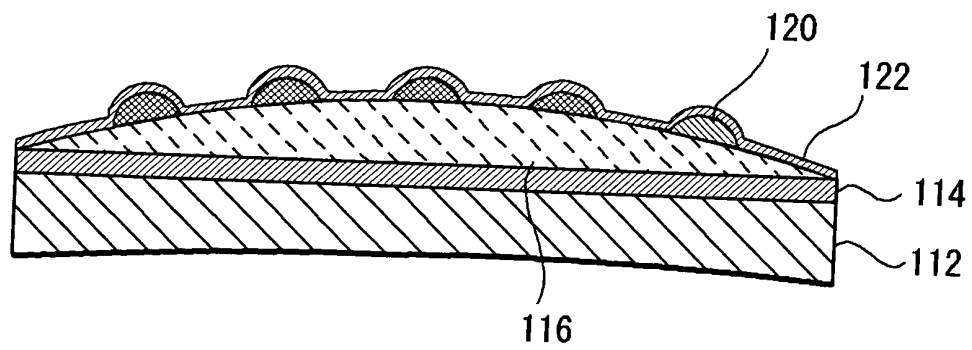
【図 10】



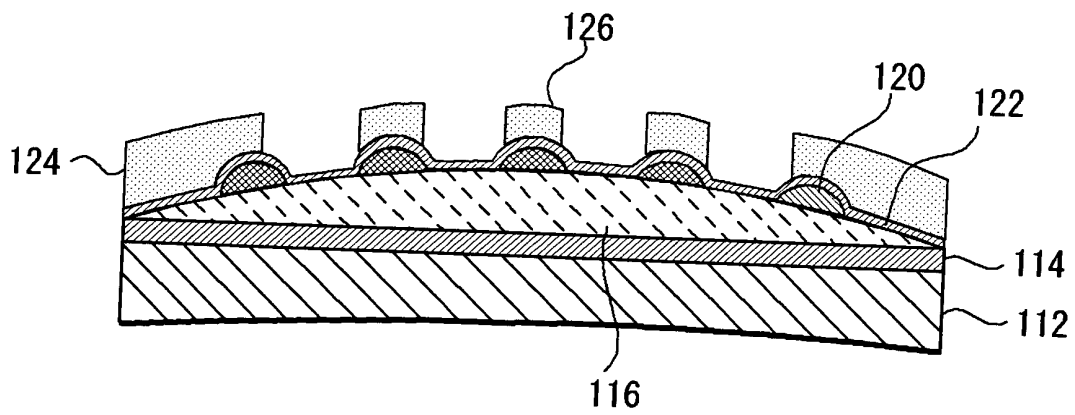
【図 11】



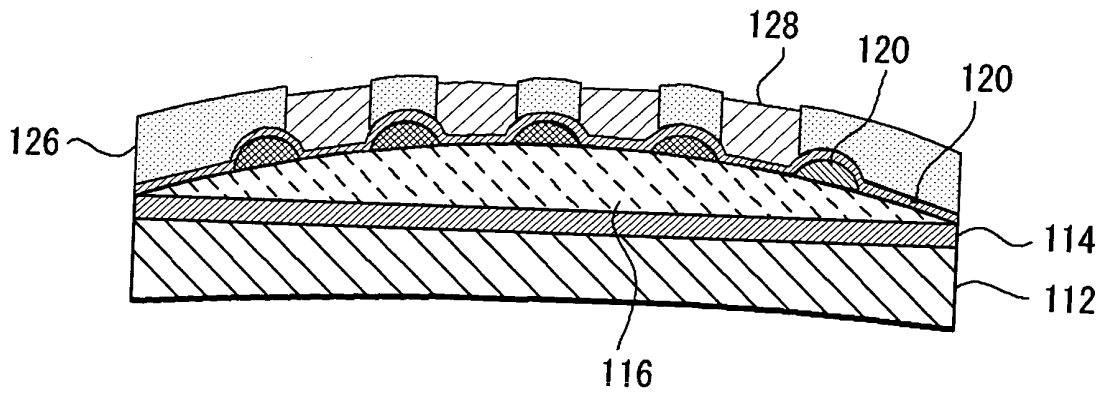
【図 1 2】



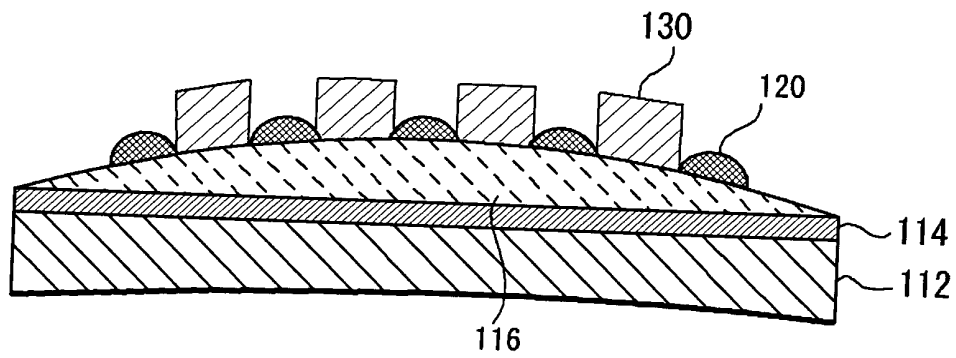
【図 1 3】



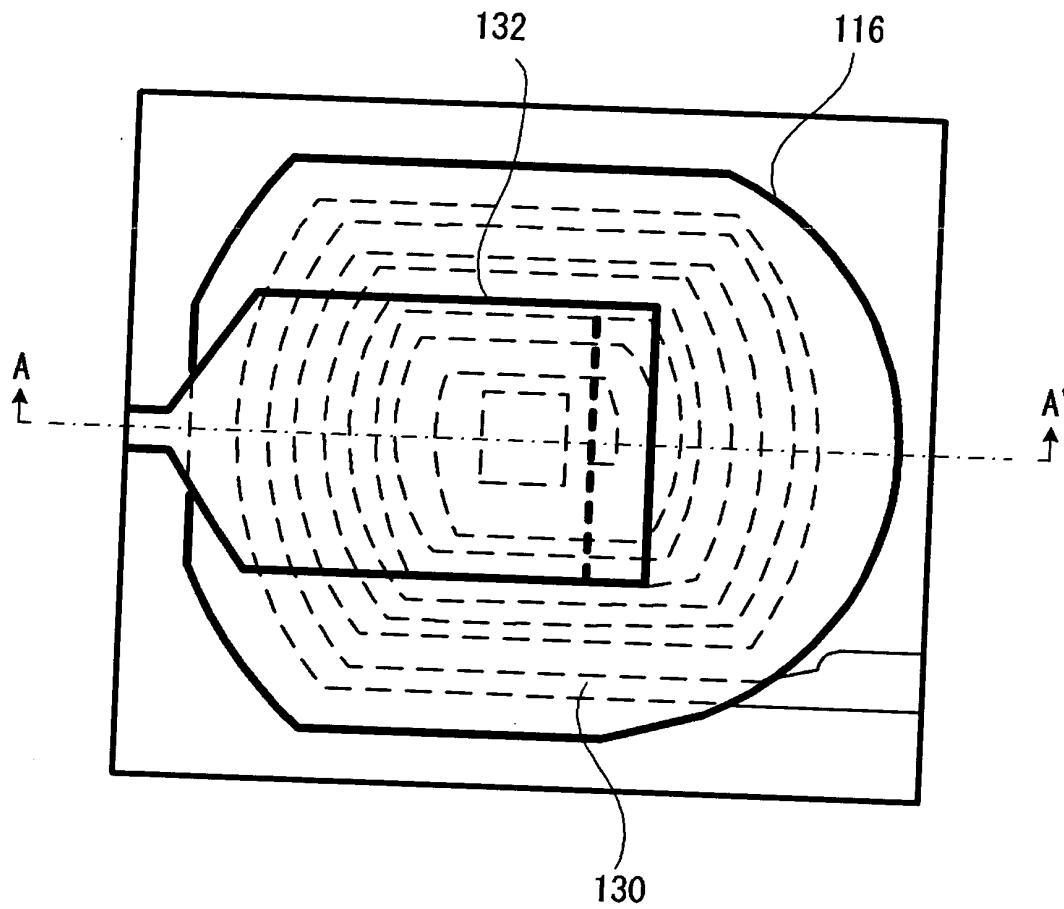
【図 14】



【図 15】



【図16】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 レジストパターンを厚肉化し微細な抜けレジスト抜けパターンを形成可能なレジストパターン厚肉化材料等の提供。

【解決手段】 樹脂と、架橋剤と、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、並びに、アルコキシレート系界面活性剤、脂肪酸エステル系界面活性剤、アミド系界面活性剤、アルコール系界面活性剤及びエチレンジアミン系界面活性剤からなる非イオン性界面活性剤から選択される少なくとも1種とを含有するレジストパターン厚肉化材料。レジストパターンを形成後、該パターン表面に前記厚肉化材料を塗布するレジストパターンの製造方法。下地層上にレジストパターンを形成後、該パターン表面に前記厚肉化材料を塗布し該パターンを厚肉化する工程と、該パターンを用いてエッチングにより下地層をパターンニングする工程とを含む半導体装置の製造方法。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005223]

1. 変更年月日

1996年 3月26日

[変更理由]

住所変更

住 所

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号

氏 名

富士通株式会社